Série E
N° d'ordre : 72

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Melle Jacqueline LONGUET
LICENCIÉE ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
BOURSIÈRE DE RECHERCHES DU C.N.R.S.

1re THÈSE — ÉTUDE DES RÉACTIONS DANS L'ÉTAT SOLIDE A BASSE TEMPÉRATURE.

2e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Avril 1943 devant la Commission d'examen.

MM. L. NEEL, *Président* ;
A. CHRETIEN, H. FORESTIER, } *Examinateurs.*

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont-Ferrand

Série E
N° d'ordre : 72

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mᵉˡˡᵉ Jacqueline LONGUET
LICENCIÉE ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
BOURSIÈRE DE RECHERCHES DU C.N.R.S.

1re THÈSE — ÉTUDE DES RÉACTIONS DANS L'ÉTAT SOLIDE A BASSE TEMPÉRATURE.

2e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Avril 1943 devant la Commission d'examen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MM. L. NEEL, *Président* ;
A. CHRETIEN, H. FORESTIER, } *Examinateurs.*

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont-Ferrand

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen :

A. DANJON, professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire :

E. BATAILLON.

Professeurs honoraires :

E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRECHET, H. GAULT, M. GIGNOUX, L. HACKSPILL; C. HOUARD, E. de MARGERIE, G. RIBAUD, R. THIRY, E. TOPSENT, G. VALIRON, H. VILLAT.

Professeurs :

H. OLLIVIER	Physique générale.
E. TERROINE	Physiologie générale.
J. de LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie.
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie.
P. de BEAUCHAMP	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE	Biologie générale.
R. ROMANN	Chimie générale et Chimie physique.
G. FOEX	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN	Chimie organique.
H. WEISS	Physico-chimie des hydrocarbures.
L. NEEL	Physique générale.
G. HUGEL	Chimie du pétrole.
R. HOCART	Minéralogie.
A. ROUSSEL	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
R. BONNET	Physique et Chimie biologiques.
A. CHRETIEN	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE	Botanique.
H. FORESTIER	Chimie.
N.	Botanique.
N.	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie générale.
N.	Analyse supérieure.
N.	Physique du Globe.
N.	Mathématiques générales.

Maîtres de conférences :

J. ROTHE	Physique du Globe.
Ch. SADRON	Physique générale.
Ph. L'HERITIER	Zoologie.
J. YVON	Physique mathématique.
L. CAGNIARD	Physique du Globe.
A. HEE	Botanique.
E. WOLFF	Biologie générale.
Ch. EHRESMANN	Mathématiques.
Cl. CHABAUTY	Mathématiques générales.
A. LICHNEROWICZ	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie appliquée.

Secrétaire :

E. MARANDON.

A MES PARENTS

A MONSIEUR HUBERT FORESTIER

Professeur à la Faculté des Sciences

Directeur de l'Institut de Chimie de Strasbourg

En témoignage de ma profonde gratitude.

Le présent travail, commencé à la Faculté des Sciences de Strasbourg, puis interrompu pendant la guerre, a été terminé à Clermont-Ferrand, après la reconstitution partielle de notre matériel perdu.

Je suis heureuse de pouvoir exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur H. Forestier, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour l'orientation qu'il a donnée à mes recherches et les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens à dire toute ma gratitude à Messieurs G. Foex, L. Néel et A. Chrétien, professeurs à la Faculté des Sciences de Strasbourg, ainsi qu'à Monsieur J. Orcel, professeur au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu témoigner à mes recherches.

Je prie Monsieur le professeur Dupont, sous-directeur du Centre National de la Recherche, et Monsieur le professeur Chaudron, d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'appui qu'ils ont bien voulu m'accorder.

Il m'est particulièrement agréable de remercier également Monsieur S. Goldsztaub, ingénieur des mines, docteur ès Sciences, qui m'a si amicalement apporté, à différentes reprises, une aide précieuse.

J'adresse mes vifs remerciements au Centre National de la Recherche, pour l'aide matérielle qu'il m'a accordée au cours de ce travail.

INTRODUCTION

L'étude des réactions en chimie minérale s'est bornée pendant très longtemps au domaine des corps liquides ou gazeux, à l'exclusion des réactions entre solides. Le vieil adage *corpora non agunt, nisi soluta*, résumait une opinion généralement admise depuis les débuts de la chimie, et il a été considéré pendant tout le siècle dernier comme l'expression d'une vérité fondamentale ; si l'on peut trouver dans certains travaux de cette époque quelques exemples de réactions chimiques où seules des phases solides interviennent, le plus souvent les auteurs eux-mêmes ont essayé, par des considérations plus ou moins justifiées, de faire intervenir, dans l'interprétation du phénomène, un agent extérieur sous la forme gazeuse ou liquide. Nous ne citerons que deux exemples choisis dans des domaines très différents : d'une part, les géologues ont essayé d'expliquer de nombreux phénomènes par le rôle des fumerolles ou des solutions chaudes (1), en particulier dans le cas de la genèse des roches grenues — explications qui se sont révélées insuffisantes, comme l'a montré récemment R. Perrin (2) —; d'autre part, les métallurgistes, il y a un quart de siècle, se croyaient obligés de passer par l'intermédiaire de phases gazeuses pour expliquer la cémentation dans les aciers. Or, celle-ci a été réalisée depuis, vers 1100° ou 1200°, avec du chrome ou du tungstène, sans qu'aucun intermédiaire gazeux soit possible (3).

Ainsi, jusqu'à une époque très récente, la tendance générale était de nier la possibilité de réactions entre solides. Cependant, depuis quelques dizaines d'années, différents chercheurs, ayant remarqué que les corps étaient capables de réagir à des températures inférieures à leur point de fusion, entreprirent d'explorer ce domaine. Ce sont plutôt les métallurgistes qui ont attiré l'attention sur l'interaction des corps solides, conséquence logi-

que de leur genre de travaux, et de la facile diffusibilité des métaux entre eux.

Mentionnons, tout d'abord, les essais de Spring ([4]) (1894), sur la diffusion des métaux sous pression élevée, à partir de la température ambiante. Puis, sir Roberts Austen, tandis qu'il résumait dans son *Bakerian Discourse* ([5]) de 1896, les résultats obtenus dans ce domaine jusqu'à cette date, effectuait lui-même des expériences sur la diffusion de l'or solide dans le plomb solide. Parmi les principaux travaux, il faut citer ceux de Tammann ([6]) et son école, qui ont fait une étude systématique de la formation des alliages au-dessous de leur point de fusion.

Cependant, dès 1910, J.-W. Cobb ([7]) aborda l'étude des réactions entre poudres non métalliques, réactions que l'on utilisait déjà antérieurement dans l'industrie pour la préparation de certains pigments minéraux. Mais cette étape décisive a été franchie principalement par Hedvall, qui, depuis 1912, s'est spécialisé dans l'étude des réactions dans l'état solide, en particulier entre sulfates et halogénures ou composés oxygénés. H. Forestier ([8]) a également mis en évidence, lors de la préparation des ferrites, la possibilité de réaction entre oxydes métalliques. Par la suite, Taylor, Kohlschutter, Huttig, Fricke, ont poursuivi leurs recherches dans ce domaine ; Fischbeck, Jander, Wagner, ont tenté d'en développer le côté théorique.

Tous ces travaux, que Hedvall a résumé dans son traité d'ensemble *Reaktionfahigkeit fester Stoffe* ([9]), sont très intéressants par le matériel expérimental qu'ils apportent, bien que les interprétations prêtent souvent à discussion.

Les réactions dans l'état solide dépendant, en première approximation, des possibilités de diffusion, la plupart de ces travaux ont été effectués à des températures de l'ordre de plusieurs centaines de degrés. Une observation fortuite nous ayant conduit à penser que de telles réactions apparaissent entre oxydes insolubles en présence de vapeur d'eau à une température à peine supérieure à 100°, nous nous sommes proposé d'examiner les possibilités de réaction chimique dans l'état solide en présence d'eau, aux plus basses températures possibles. Pour cela, il était indispensable de réaliser un contact intime entre les constituants initiaux, en partant d'un état physique très divisé : nous nous sommes adressé à des corps précipités simultanément, qui, suivant les conditions, peuvent présenter tous les états intermédiaires entre la microcristallisation et l'état colloïdal.

Les corps ferromagnétiques étaient particulièrement intéressants pour cette étude, le magnétisme constituant, en effet, un test très précieux, qui permet de caractériser qualitativement, et même quantitativement dans certains cas, le composé formé. C'est pourquoi notre travail portera, tout d'abord, sur les ferrites, composés du type Fe^2O^3MO (M étant un métal divalent), résultat de la combinaison par addition des oxydes métalliques correspondants.

Nous avons essayé, par la suite ,d'étendre les résultats obtenus aux chromites Cr^2O^3MO, et enfin aux sulfures complexes, supposant que le remplacement, dans la formule stoechiométrique, de l'oxygène par le soufre, pourrait ne pas modifier beaucoup le processus de réaction. Nous avons caractérisé ces derniers composés par l'analyse chimique et l'analyse roentgenographique, car ils ne sont pas ferromagnétiques.

De ces expériences, il devait résulter que les réactions dans l'état solide peuvent avoir lieu, dans certaines conditions, à une température relativement très basse ; nous avons alors cherché à déterminer la température limite, au-dessous de laquelle aucune réaction ne peut s'effectuer à sec, entre oxydes ; ceci nous a conduit à étudier les vitesses de réaction au cours du début de formation des ferrites, dans un domaine de températures où la diffusion ne peut encore intervenir, domaine dans lequel on avait coutume de considérer les vitesses de réaction comme pratiquement nulles ; cette manière de voir était justifiée par la difficulté où l'on se trouvait de déceler avec une sensibilité suffisante les produits résultant de la réaction, difficulté que nous avons pu surmonter, grâce à la très grande sensibilité de la méthode magnétique.

Enfin, nous avons cherché à déduire, de l'ensemble de nos résultats, le mécanisme de ces réactions, en tenant compte des conceptions actuelles sur l'état solide.

Ce travail se divisera donc en cinq chapitres :

I. Formation à basse température des ferrites de nickel, cobalt et zinc.

II. Cas du ferrite de cuivre ; étude des possibilités de formation des ferrites de magnésium, plomb, baryum.

III. Formation à basse température du chromite de nickel et de la chalcopyrite.

IV. Etude des vitesses de réaction, en l'absence d'eau, au-dessous de la température de recristallisation.

V. Vue d'ensemble sur les principales théories actuelles des réactions dans l'état solide.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Niggli : Ore deposits of magmatic Origin. Londres 1929.
2. R. Perrin et M. Roubault : Les réactions à l'état solide et la Géologie. Alger, 1937 p. 31.
3. J. Laissus : Contribution à l'étude des cémentations métalliques. Thèse Paris et Rev. Métallurgie, 1927.
4. W. Spring : *Z. phys. Chem.* **15**, 65, 1894 et Apparition dans les solides des propriétés des liquides et des gaz. *Bull. Acad. Roy.*, Belgique (3) **28**, p. 23, 94, 1894.
5. Sir W. C. Roberts Austen : Bakerian Discourse. *Bull. Soc. d'Encouragement*, 1897.
6. G. Tammann : *Zeit. anorg. Chem.*, **122**, 1922 et travaux antérieurs.
7. J.-W. Cobb : *J. Soc. Chem. Ind.*, **29**, 1910, 69, 250, 399.
8. H. Forestier : Thèse Paris, 1928.
9. J.-A. Hedvall : Reaktionfahigkeit fester Stoffe. Leipzig, 1938.

CHAPITRE Ier

FORMATION A BASSE TEMPERATURE DES FERRITES DE NICKEL, COBALT ET ZINC

La méthode de préparation des ferrites a été mise au point par H. Forestier (1), qui a mis en évidence leurs propriétés magnétiques et dilatométriques, et déterminé leurs structures cristallines. De ces travaux, on peut tirer une classification des ferrites en trois groupes :

A : Ferrites stables fortement magnétiques :

$$Fe^2O^3 \ldots\ldots \begin{cases} FeO \\ MgO \\ CuO \\ NiO \\ CoO \\ BaO \\ SrO \\ PbO \end{cases}$$

B : Ferrites stables paramagnétiques :

$$Fe^2O^3 \ldots\ldots \begin{cases} ZnO \\ CdO\ (2) \end{cases}$$

C : Ferrites instables paramagnétiques :

$$Fe^2O^3 \ldots\ldots \begin{cases} CdO^* \\ SnO\ (2) \\ GlO\ (3) \end{cases}$$

(*) A noter qu'il existe deux variétés de ferrite de Cadmium.

Du point de vue cristallographique, les ferrites de magnésium nickel, cobalt, cuivre et zinc, sont, de même que la magnétite, cubiques type spinelle, tandis que ceux de plomb, baryum et strontium, ont une structure hexagonale compacte (4).

Depuis, d'autres auteurs ont continué cette étude, et cherché à préparer de nouveaux ferrites (Hilpert (5), Krause (6), tels le ferrite d'argent et les ferrites alcalins.

Ces auteurs ont toujours utilisé *les réactions à haute température*; H. Forestier et G. Chaudron, par exemple, mettent en œuvre le procédé suivant : les solutions titrées des deux chlorures (ou nitrates) de fer trivalent et du métal bivalent M sont mélangées en proportions équimoléculaires ; puis, on provoque la précipitation simultanée par addition de la quantité strictement nécessaire de soude normale. Le mélange des oxydes obtenu est lavé jusqu'à élimination de la soude et des chlorures. Après dessication à l'étuve, le corps est recuit deux heures à 900°.

En cherchant à préparer du ferrite de nickel suivant cette méthode, nous avons constaté que certains précipités des deux oxydes, mal essorés avant d'être mis à l'étuve, possédaient déjà, après dessication à 105°, une susceptibilité magnétique notablement plus élevée que celle du sesquioxyde de fer séché dans les mêmes conditions : ceci nous conduisait à supposer qu'il y aurait peut-être là un début de formation du ferrite, dû à la présence de l'eau. L'existence d'une réaction dans l'état solide à cette température paraissait tout à fait curieuse, les corps en présence étant rigoureusement insolubles.

Nous avons donc repris systématiquement ces observations, et étudié dans le détail les circonstances de formation dans de telles conditions. Nous avons pensé qu'en opérant dans l'eau, à l'ébullition, ce phénomène pourrait prendre plus d'ampleur : c'est, en effet, ce procédé qui nous a donné les résultats les plus intéressants, et c'est celui que nous utiliserons comme méthode de préparation, avec de faibles modifications, au cours de notre étude.

Méthodes d'étude.

Il s'agissait de mettre en évidence la formation du composé défini Fe^2O^3MO. Nous avons choisi pour cela trois méthodes différentes, l'une proprement chimique, les deux autres utilisant certaines propriétés physiques.

1° Nous avons pu montrer la liaison chimique entre les deux oxydes en nous adressant à un corps capable de dissoudre l'un des constituants, à l'exclusion de l'autre constituant et du composé formé. Dans la plupart des cas, le cyanure de potassium convenait parfaitement par ses propriétés dissolvantes vis-à-vis de nombreux oxydes, et son incapacité à attaquer l'oxyde et l'hydroxyde de fer trivalent. Cependant, dans certains cas particuliers, nous avons remplacé le cyanure de potassium, ou vérifié les résultats qu'il donnait, en utilisant des sels minéraux tels que le chlorure d'ammonium par exemple, ou des bases, telles que la soude ou la potasse.

2° Nous avons, d'autre part, caractérisé les différents corps par une étude de leur structure cristalline aux rayons X, par la méthode de Debye-Scherrer. Nous avons utilisé pour cela, le rayonnement Kα fourni par un tube à diffraction, dont l'anticathode était de préférence en fer, ou, à défaut, en cobalt ou en chrome. Les clichés de poudres étaient obtenus avec une chambre de 57,6 mm de diamètre, c'est-à-dire que un angle de 2° correspondait à un écart de 1 mm sur le film. Une chambre de diamètre supérieur ne nous aurait pas fourni une précision plus grande, car nous étions en présence de corps microcristallins, dont les raies sont élargies et un peu floues. Nous avions besoin d'une grande intensité de rayonnement diffracté, donc d'une chambre de diamètre suffisamment petit, afin de diminuer autant que possible l'absorption par l'air.

3° Enfin, puisque la plupart des ferrites présentent la particularité intéressante d'être ferromagnétiques, nous avons pu utiliser la méthode d'analyse magnétique pour les déceler, méthode qui présente l'avantage d'être beaucoup plus sensible que la précédente, et en même temps de s'appliquer à certains cas dans lesquels les rayons X se trouvent en défaut : les cas où l'on se trouve en présence de corps amorphes ou colloïdaux.

Nous nous sommes servis pour cette partie de notre étude de l'appareil thermomagnétique enregistreur Chaudron-Forestier, modifié par H. Forestier ([7]), — tantôt pour faire des mesures de susceptibilités magnétiques — et dans ce cas il fonctionnait comme une balance de Curie-Cheneveau — tantôt pour étudier les variations de l'aimantation en fonction de la température, en particulier pour déterminer les points de Curie. Or, le point

de Curie étant une constante physique invariable pour chaque corps, de même que sa densité ou son point de fusion, il nous a permis dans de nombreux cas de caractériser les corps en présence desquels nous nous trouvions, avec une précision qu'aucune autre méthode n'aurait pu nous assurer. Nous ne donnerons pas ici la description détaillée de l'appareil devenu classique (fig. 1). Le modèle que nous avons utilisé avait été

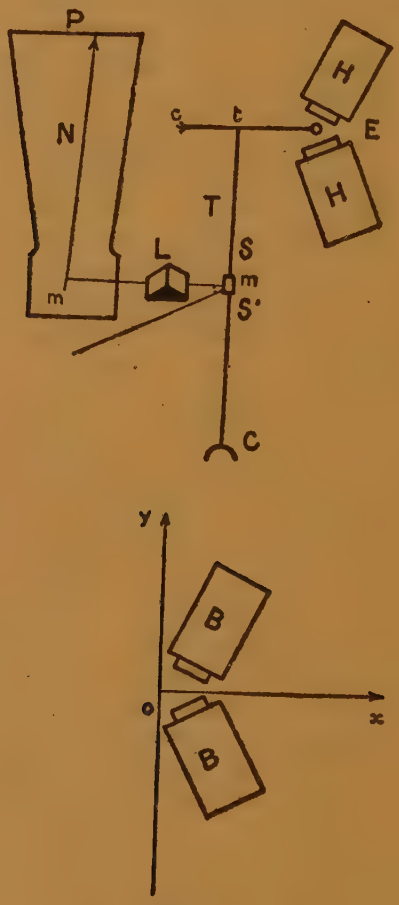

Fig. 1.

légèrement modifié afin d'obtenir une sensibilité plus élevée : les fils de suspension du pendule trifilaire étaient plus longs (80 cm. au lieu de 30 cm.) ; de même, la chambre photogra-

phique avait été agrandie. Rappelons que le corps étudié est soumis à une force :

$$F = m\chi H \frac{dH}{dx}$$

m désigne la masse du corps étudié.

H désigne le champ auquel il est soumis suivant Oy.

$\frac{dH}{dx}$ désigne la dérivée du champ par rapport à x.

χ désigne la suceptibilité magnétique du corps étudié.

La force F varie toujours dans le même sens que la susceptibilité. Nous appellerons ici aimantation une valeur proportionnelle à F.

FERRITE DE NICKEL (11)

1° Préparation.

Préparé par précipitation simultanée, par une solution de soude, des oxydes hydratés de fer trivalent et de nickel, à partir de nitrate de nickel et de chlorure ferrique titrés, le mélange des oxydes ainsi obtenu est filtré, lavé à l'eau jusqu'à élimination dans le filtrat de l'excès de soude et des chlorures (préparation P. 1), puis on le met à bouillir dans l'eau, dans une fiole munie d'un réfrigérant ascendant afin de maintenir le volume constant. En effectuant des prélèvements à intervalles de temps réguliers, on constate que le ferromagnétisme commence à apparaître (*) après une demi-heure, et est déjà très intense après trois heures, l'intensité d'aimantation tendant vers une limite au bout de 24 heures ; elle atteint alors une valeur du même ordre de grandeur que celle du ferrite préparé à haute température : soit 78.10^{-2} unités cgs, pour des champs ne dépassant pas 100 Gauss, tandis que le ferrite de

(*) Dans toute notre étude, lorsqu'il s'est agi de déceler seulement qualitativement des propriétés magnétiques, nous avons désigné par "magnétique" un corps qui, en suspension dans l'eau ou dans un liquide de viscosité analogue, est nettement attirable à l'aimant, à travers une paroi de verre de 0 mm,8 d'épaisseur.

nickel formé par ébullition d'une durée supérieure ou égale à 24 heures donne 82.10^{-2} unités cgs.

2° Identification du produit obtenu.

a) *Procédé chimique.*

Le produit ainsi obtenu (préparation P. 2), a été soumis, après avoir été filtré et essoré, à l'action prolongée (15 heures) d'une solution de cyanure de potassium à 60° ; l'analyse de la liqueur révèle que l'oxyde de nickel ne s'est pas dissous ; quant au résidu, il contient du sesquioxyde de fer et de l'oxyde de nickel en proportions équimoléculaires. Au contraire, si on soumet au même traitement le produit obtenu après précipitation, filtration et lavage, mais n'ayant pas subi d'élévation de température dans l'eau (préparation P. 1), on constate que le cyanure a dissous l'oxyde de nickel, et que seul l'oxyde ferrique constitue le résidu. D'autre part, alors que le mélange des oxydes de fer et de nickel (préparation P. 1) est capable, du fait de la présence d'oxyde de nickel libre, de déplacer l'ammoniaque de ses sels (par exemple du chlorure d'ammonium à l'ébullition pour donner du chlorure de nickel), il n'en est plus de même lorsque le mélange a séjourné pendant plusieurs heures dans l'eau à 100°. Ces deux résultats concordants montrent très clairement qu'après ébullition, il existe une liaison chimique entre les deux oxydes, liaison que ni le cyanure de potassium, ni le chlorure d'ammonium, ne sont capables de rompre.

b) *Analyse thermomagnétique.*

Si, après précipitation et dessication sous vide, nous effectuons un cycle thermo-magnétique sur le mélange des oxydes (préparation P. 1), nous obtenons la courbe reproduite sur la fig. 2 : les ordonnées croissent lentement avec la température à partir de 400° environ, car le ferrite commence à se former ; il en est ainsi jusqu'au point de Curie, où l'aimantation retombe à zéro ; au retour, elle prend, au-dessous du point de Curie, une valeur plus élevée qu'à l'aller, la combinaison s'étant poursuivie au cours du chauffage. Si, au contraire, nous opérons sur un produit qui a été soumis à l'ébullition dans l'eau, puis filtré, essoré et séché à l'étuve à 110°, nous obtenons, dans les mêmes conditions de sensibilité de l'appareil thermo-

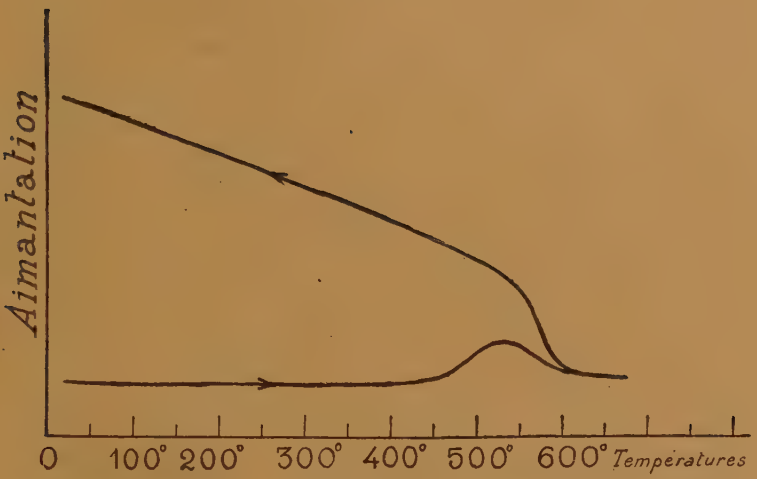

Fig. 2.

magnétique, la courbe de la fig. 3 ; cette dernière indique le point de Curie du ferrite de nickel, à 590° ; quoique ne présentant aucune autre anomalie, elle n'est pas absolument réversible : à l'aller, l'aimantation décroît régulièrement depuis la température ordinaire jusqu'au point de Curie ; le retour au contraire, se rapproche de la courbe que l'on obtient avec un ferrite de

Fig. 3.

nickel préparé par recuit à haute température. Après un deuxième cycle, la courbe est réversible : ce sont là les caractéristiques d'un corps microcristallin (fig. 4).

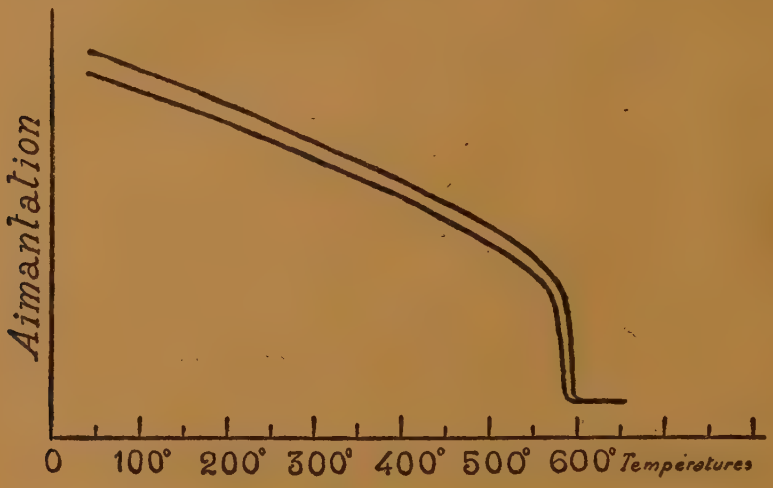

Fig. 4.

Certaines préparations, dont la combinaison était totale, présentaient la particularité de posséder un magnétisme plus intense avant le premier cycle thermomagnétique (fig. 5) : le ferrite préparé à 100° pourrait donc avoir une suceptibilité

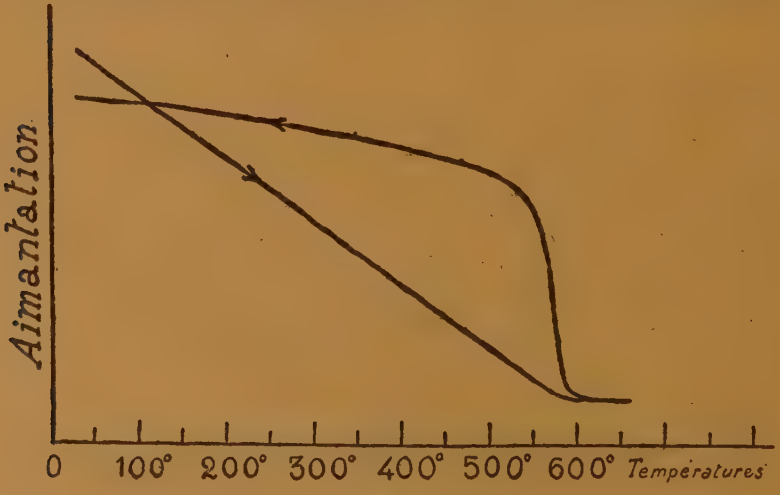

Fig. 5.

un peu supérieure à celle du ferrite normal. Ce fait serait en concordance avec certaines observations du même ordre, attribuées par Klemm (8) aux atomes de surface et aux imperfections du réseau cristallin.

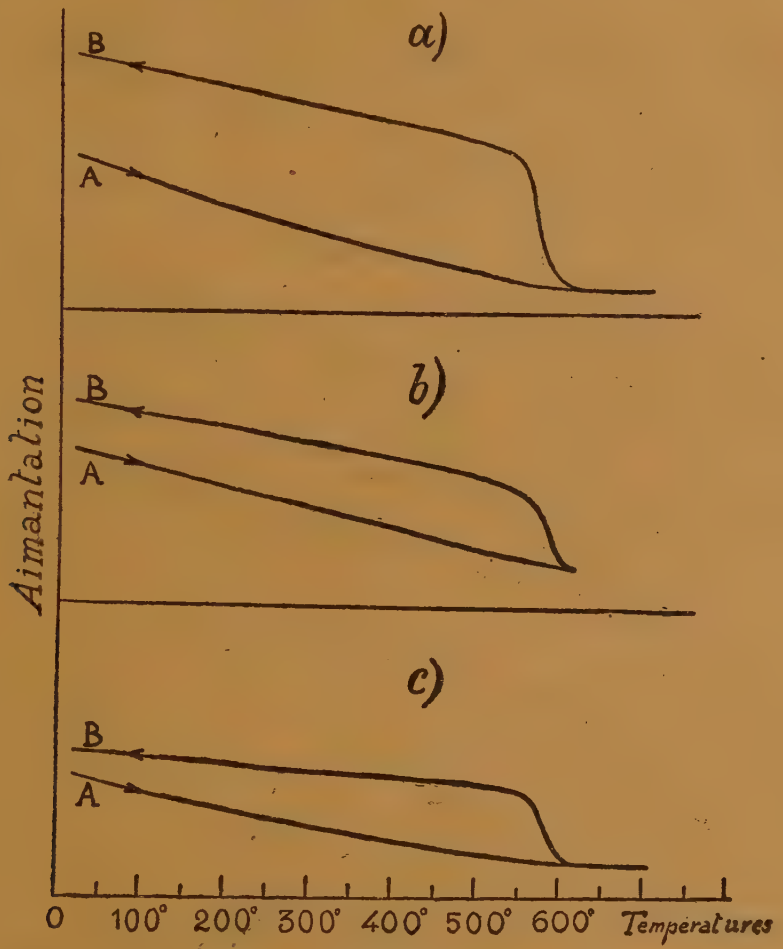

Fig. 6.

a) Ebullition de courte durée. — *b*) Chauffage jusqu'à 600°. — *c*) Traitement par CNK avant le cycle.

Les résultats précédents s'appliquaient au cas où l'ébullition avait été suffisamment prolongée pour que, d'une part, l'aimantation ait atteint pratiquement sa limite supérieure (P. 2),

et que d'autre part, l'analyse chimique ait montré que la combinaison était totale. Si nous arrêtons, au contraire, l'ébullition après quelques heures, trois heures, par exemple (P. 3), la courbe thermomagnétique est analogue à l'aller ; mais elle accuse au retour un accroissement d'aimantation d'autant plus notable que l'ébullition préalable a été plus courte, la vitesse de chauffage dans l'appareil thermomagnétique et la température atteinte étant identiques. En effet, pendant le chauffage, la combinaison, incomplète après l'ébullition, continue à se faire au cours de l'enregistrement, au-dessus d'une certaine température. Le rapport entre les intensités d'aimantation avant et après le cycle $\left(\frac{OA}{OB}\right)$ représente alors, à une constante près, la proportion de ferrite formé au cours de l'ébullition (fig. 6a).

Pour vérifier cette interprétation, nous avons intercalé entre l'ébullition de la préparation précédente (P. 3) et son analyse thermomagnétique, un traitement par le cyanure de potassium : ce dernier a dissous tout l'oxyde de nickel non combiné. La courbe alors obtenue (fig. 6c), présente la même aimantation à l'aller qu'au retour, puisqu'il ne peut plus se former une nouvelle quantité de ferrite. De plus, en augmentant la quantité de produit utilisé, et en opérant avec un champ plus élevé, nous avons pu mettre en évidence, par son point de Curie à 675°, le sesquioxyde de fer non combiné (fig. 7).

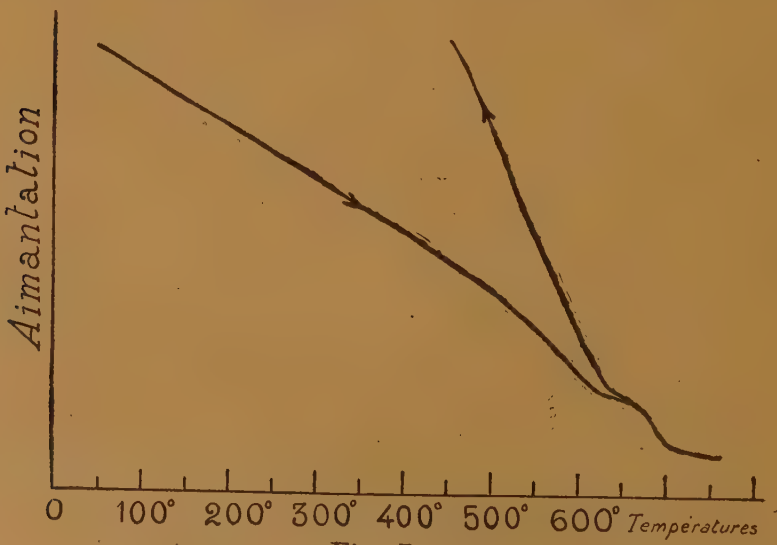

Fig. 7.

c) *Analyse Roentgenographique.*

Les spectres de poudres indiquent que le précipité, amorphe avant l'ébullition, présente après celle-ci la structure cubique type spinelle du ferrite de nickel préparé normalement. Les raies sont élargies et un peu floues, confirmant l'état microcristallin déjà révélé par l'analyse thermomagnétique. Le calcul du paramètre cristallin nous a donné la valeur $a = 8{,}3$ Å, ce qui, aux erreurs d'expérience près, est bien la valeur du paramètre du ferrite de nickel.

3° Influence de la température.

Ainsi, par trois méthodes différentes, nous avons pu caractériser la formation du ferrite de nickel à 100° en milieu aqueux. Ces résultats nous ont tout naturellement incité à faire varier la température de réaction. Nous avons donc fait une série d'essais entre 20° et 250°, en nous plaçant par ailleurs dans les mêmes conditions de préparation que pour les expériences précédentes.(P. 1).

a) *Températures inférieures à* 100°.

Les essais ont été faits à 20°, 40°, 60° et 80°. Le seuil de la réaction semble se situer vers 50°. En effet, à 20° et 40°, aucun magnétisme n'apparaît après un mois. A 60°, au contraire, le magnétisme apparaît après environ 70 heures, puis croît assez rapidement. Enfin, à 80°, le produit est déjà fortement magnétique après 8 heures, et présente par ailleurs les propriétés caractéristiques du ferrite de nickel.

b) *Températures supérieures à* 100°.

Les expériences ont été effectuées dans des tubes Carius en verre, scellés au chalumeau, et remplis aux 4/5 avec le produit à étudier en suspension dans l'eau ; ils étaient chauffés dans un four spécial. Différents essais ont été faits aux températures de 140°, 175° et 220° ; nous avons chaque fois obtenu du ferrite de nickel ferromagnétique, en proportion variable suivant la température et la durée du recuit. A durée de recuit égale, la quantité formée est d'autant plus grande que la température est plus élevée : ceci apparaît nettement sur les courbes d'analyse thermomagnétique, lorsque, comme précédemment, nous comparons les intensités d'aimantation à l'aller et au retour (fig. 8).

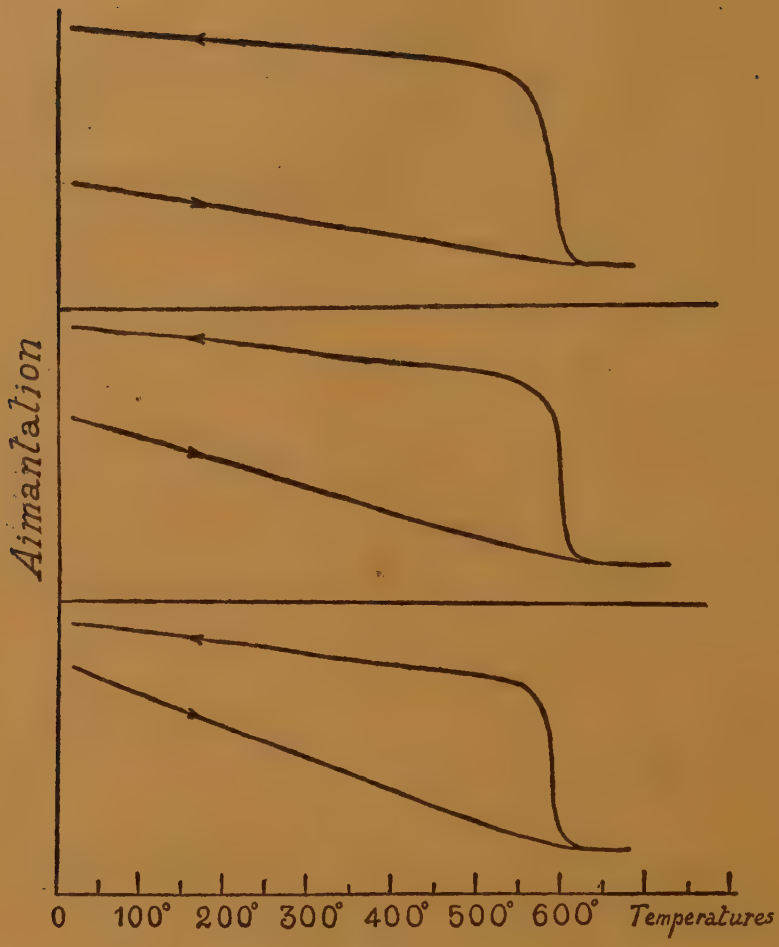

Fig. 8.

Les courbes correspondent aux températures suivantes en allant de haut en bas: 140°, 175°, 220°.

4° Variation du mode de préparation.

Après avoir reconnu l'influence de la température, nous avons cherché à étudier celle du procédé de préparation du précipité, en faisant varier principalement la dilution des solutions, la vitesse de précipitation et la température à laquelle cette dernière a lieu ; d'une série d'expériences, il résulte qu'aucun de ces facteurs ne modifie les résultats obtenus lorsqu'ils varient dans les limites suivantes :

— pour la concentration des solutions de chlorures ou de nitrates : de N à N/20,

— pour la température : de 4° à 96°.

— pour la vitesse de précipitation enfin, depuis l'addition de soude, goutte à goutte à l'aide d'une burette, jusqu'à l'addition massive en une seule fois de la quantité calculée d'avance.

Au cours de l'étude de ce dernier point, nous avons constaté, comme on pouvait le prévoir en tenant compte de l'hydrolyse, que, lorsque la précipitation a lieu très lentement, et que l'on agite constamment, le sesquioxyde de fer apparaît avant l'oxyde de nickel ; les premiers grains d'oxyde de nickel prennent naissance lorsque la quantité de soude ajoutée est suffisante pour précipiter l'oxyde de fer en totalité ; l'oxyde de nickel précipite donc à partir d'un pH plus élevé que l'oxyde ferrique. Ceci nous a été montré par l'analyse chimique du précipité et du filtrat, si on arrête l'addition de soude à différents stades. Lorsque la vitesse augmente, cette observation subsiste qualitativement, mais quantitativement elle n'est plus absolue : ainsi pour une vitesse d'introduction de la soude correspondant à 50 cm^3 en 30 secondes, moins de 1/5 de l'oxyde de nickel est précipité en même temps que le sesquioxyde de fer, le reste ne l'étant qu'après. Nous verrons au sujet du ferrite de cuivre l'importance de cette observation,

5° Rôle de l'eau dans la réaction.

Ce mode particulier de réaction une fois bien établi, il était intéressant de savoir si la réaction avait lieu entre les oxydes de fer et de nickel anhydres, ou entre les hydroxydes, car c'est en effet à l'état hydraté que l'on obtient ces corps par précipitation en milieu aqueux. Nous avons donc essayé, par différents moyens, de déshydrater les oxydes avant de les amener à la température de réaction, et avons observé dans quelles conditions il leur était alors possible de se combiner.

a) Après précipitation simultanée, les oxydes essorés sont soumis à une dessication à l'aide d'anhydride phosphorique dans un vide de 1/10° de mm de mercure ; on prolonge l'expérience jusqu'à ce que l'anhydride phosphorique ne s'humidifie plus en surface : le produit se présente alors sous une forme très pulvérulente (il y avait eu auparavant congélation, puis éclatement des micelles qui laissent partir leur eau).

L'ébullition dans l'eau donne un produit magnétique présentant toutes les propriétés du ferrite de nickel, mais la réaction se fait *beaucoup plus lentement.* (Préparation D).

b) Une dessication du mélange des hydroxydes bien essorés, pendant 2 heures à l'étuve à 105°, empêche pratiquement toute formation ultérieure par ébullition dans l'eau, même si l'on prolonge celle-ci jusqu'à 72 heures. (Préparation G).

c) Enfin, si nous lavons le précipité avec de l'alcool absolu, puis que nous le fassions bouillir dans l'alcool absolu, la réaction n'a pas lieu (Préparation B). Pour nous assurer que ce n'était pas la température qui influait ici (l'alcool absolu bout à 78°), nous avons remplacé l'alcool par le toluène, comme milieu d'ébullition (Préparation C) : après 14 heures dans le toluène à 110°, il n'y a pas trace de réaction. Au contraire, le même précipité, lavé à l'alcool, puis mis à bouillir dans l'eau, donne rapidement du ferrite. (Préparation A). Enfin, si avant l'ébullition dans le toluène ou l'alcool, nous avons remplacé le lavage à l'alcool par une dessication sous vide en présence d'anhydride phosphorique, la réaction n'a pas lieu. (Préparations E et F).

Ces résultats sont résumés dans le tableau I.

On conçoit bien qu'un lavage à l'alcool absolu, à froid, à partir d'un produit humide, constitue une déshydratation moins poussée que celle qui résulte d'un traitement par le vide en présence d'anhydride phosphorique, traitement qui est même capable de détruire en partie certains hydrates ; à plus forte raison, un recuit de plusieurs heures à 105° conduit-il à une déshydratation plus grande encore. Or, nous remarquons que la préparation A donne lieu à une combinaison facile, que la préparation D aboutit plus difficilement au ferrite, et finalement que la préparation G est incapable de réagir. Nous en conclurons donc que, plus on enlève les molécules d'eau — ou plus exactement les ions OH — combinés ou adsorbés à la surface des oxydes, plus la réaction est lente et difficile.

D'autre part, si nous remplaçons l'ébullition dans l'eau (celle-ci peut être capable, dans une certaine mesure, de réhydrater partiellement certains oxydes), par une ébullition dans l'alcool absolu ou le toluène, aucune réaction n'est possible à 100°.

Tableau I

Fe^2O^3 NiO

	Procédé de dessication	Milieu d'ébullition	Résultats		Vitesse de la Réaction
			Ferrite	Absence de ferrite	
A	lavage absolu alcool	eau	+		rapide
B	id.	alcool absolu : t = 78°		+	
C	id.	toluène : t = 115°		+	
D	vide P^2O^5	eau	+		lente
E	id.	alcool absolu : t = 78°		+	
F	id.	toluène : t = 115°		+	
G	recuit 2 h. à 105°	eau		+	

De cet ensemble d'expériences, il semble bien résulter que la réaction ne peut avoir lieu entre oxydes anhydres. Un autre facteur peut intervenir également ici : l'état cristallin ; le recuit à l'étuve en particulier peut provoquer un léger début de recristallisation, et on peut supposer qu'en plus de l'état hydraté, un état amorphe et le plus voisin possible du gel favorise également la réaction.

Dans le chapitre suivant, nous tenterons de donner une interprétation des résultats concernant la nécessité de la présence de l'eau.

6° Réaction dans la vapeur d'eau.

Nous avons effectué ces expériences afin de déterminer, avec plus de précision encore, le rôle de l'eau dans la réaction. Etant donné que cette réaction a lieu entre hydrates, et qu'elle ne peut se faire par ébullition dans un autre milieu que l'eau, le

rôle exact de cette eau serait peut-être d'empêcher par sa présence la déshydratation totale des oxydes, sans prendre part directement à la réaction.

C'est pourquoi nous avons voulu voir si la réaction aurait lieu lorsque les oxydes sont placés, non plus dans l'eau, mais dans une atmosphère de vapeur d'eau sèche. Le dispositif employé est le suivant : dans un four électrique, un tube de pyrex contient la nacelle du produit à étudier ; le tube de verre communique avec un ballon dans lequel on maintient de l'eau en ébullition (fig. 9) ; on règle la température du four à 160°. Le

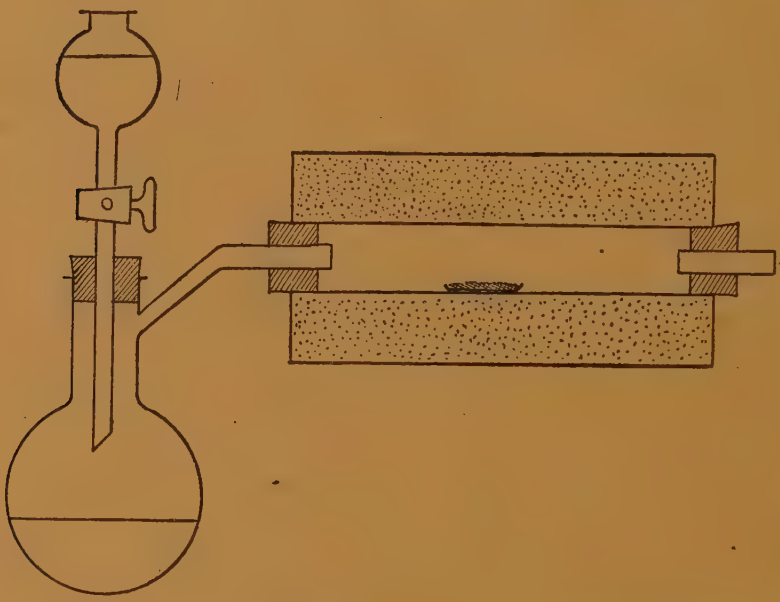

Fig. 9.

précipité des oxydes de fer et de nickel avait été préalablement séché en présence d'anhydride phosphorique pendant deux heures. Après trois heures, le magnétisme est déjà intense ; le produit présente, par ailleurs, toutes les propriétés du ferrite de nickel. Ajoutons qu'à cette température, la réaction n'aurait pas lieu dans l'air sec, et entre produits déshydratés.

Nous supposons donc que la tension de vapeur d'eau à l'intérieur du tube empêche les hydroxydes de se déshydrater, et ainsi la réaction peut avoir lieu en l'absence d'eau liquide.

5° Précipitation séparée.

En généralisant les résultats obtenus au paragraphe 4 « Variation du mode de préparation », nous avons pensé qu'en préparant séparément les deux hydroxydes, puis en les mélangeant dans les proportions équimoléculaires, nous pourrions peut-être obtenir une réaction dans les mêmes conditions que lors de la précipitation simultanée. Cette hypothèse a été entièrement confirmée par l'expérience. Les deux oxydes ont été précipités séparément, mélangés dans leurs solutions, filtrés, lavés, et soumis à l'ébullition : la combinaison se fait aussi facilement ; le magnétisme apparaît très rapidement et le spectrogramme Debye-Sherrer obtenu sur un tel corps, bouilli seulement quatre heures, présente un spectre très net de ferrite de nickel.

Ainsi, la précipitation simultanée, qui réalise un mélange extrêmement intime entre les hydroxydes, presque molécule à molécule, *n'est pas indispensable dans ce type de réaction.* Ce résultat, très important, permet d'écarter l'hypothèse suivante, que l'on pourrait être tenté de faire : lors de la précipitation, il y aurait un début d'accrochage très lâche et peu solide, qui se ferait entre les deux hydroxydes, grâce à une activité chimique plus grande, due à leur état naissant ; l'élévation de température au sein de l'eau ne ferait que consolider cet accrochage. On voit, au contraire, que la véritable combinaison chimique s'effectue à 100°, par réaction d'addition entre deux solides.

FERRITES DE ZINC ET DE COBALT (11)

Après avoir étudié la formation du ferrite de nickel à basse température, nous avons tenté de préparer d'autres ferrites par la même méthode ; nous allons considérer, en premier lieu, les ferrites de zinc et de cobalt ; dans le chapitre suivant, au cours d'une étude similaire effectuée sur d'autres ferrites, nous verrons que ce mode particulier de réaction dans l'état solide, inconnu jusqu'ici, ne peut pas être appliqué à tous les ferrites.

Les méthodes employées et les résultats obtenus, étant analogues à ceux que nous venons d'énoncer au sujet du ferrite de nickel, nous ne ferons que mentionner rapidement les principales expériences effectuées, en insistant sur les faits observés.

qui seraient particuliers à l'un ou l'autre des deux ferrites envisagés.

1° Mode de préparation.

Les oxydes étaient précipités simultanément à partir du mélange en proportions convenables des chlorures ferrique et zincique dans un cas, des chlorures ferrique et cobalteux dans l'autre ; dans le premier cas, il y a lieu de s'attacher, avec un soin particulier, à ajouter la quantité strictement nécessaire de soude : un faible excès pourrait, en effet, agir sur l'oxyde ZnO précipité, pour le transformer en zincate de sodium soluble. Après avoir été lavé puis filtré, le précipité était soumis à une ébullition dans l'eau pendant plusieurs heures.

2° Identification des corps obtenus.

a) *Analyse chimique.*

Les oxydes de zinc et de cobalt sont, comme l'oxyde de nickel, solubles dans le cyanure de potassium, contrairement à l'oxyde de fer trivalent ; or, après l'ébullition du mélange précipité, ces oxydes divalents ne sont plus dissous, ce qui met en évidence la liaison chimique entre le sesquioxyde de fer et l'oxyde de zinc d'une part, et entre le sesquioxyde de fer et l'oxyde de cobalt d'autre part.

b) *Analyse thermomagnétique.*

— *ferrite de zinc.* — Le ferrite de zinc n'est pas ferromagné-

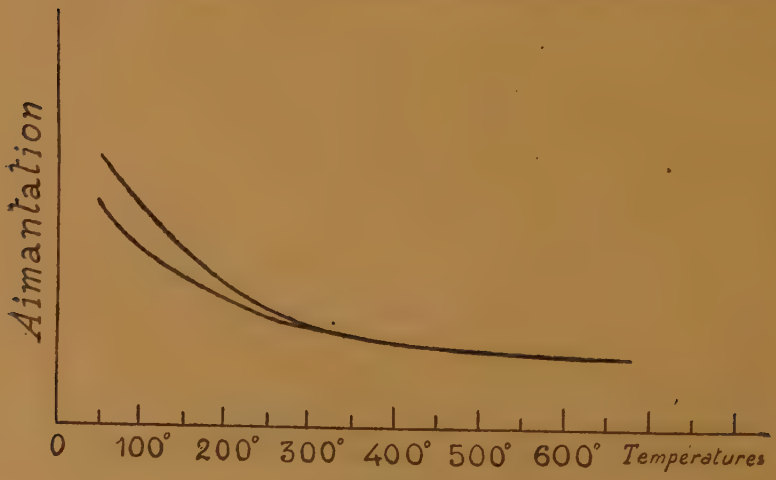

Fig. 10.

tique : sa susceptibilité magnétique est extrêmement faible (0,16, 10^{-2} cgs), mais il présente une courbe de décroissance de l'aimantation quand la température s'élève assez caractéristique que nous retrouvons sur la courbe correspondant à un corps obtenu par ébullition (fig. 10). Le champ magnétique était de 1.000 Gauss.

— *ferrite de cobalt.* — Le point de Curie du ferrite de cobalt préparé à haute température est situé à 520° (9). Nos courbes

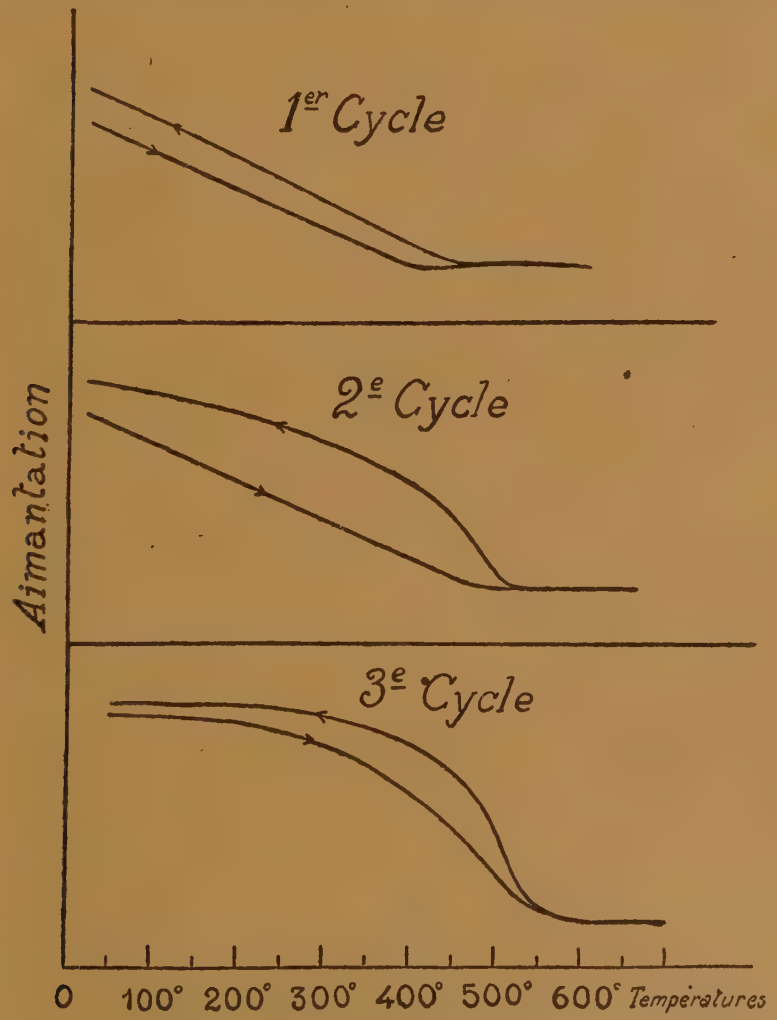

Fig. 11.

thermomagnétiques montrent un point de Curie très étalé, nettement inférieur lors du premier chauffage, mais qui s'est déjà notablement élevé au retour du premier cycle ; un deuxième cycle thermique l'élève encore. On obtient ainsi des courbes de moins en moins étalées, et le point de Curie tend progressivement vers la température normale. C'est là un phénomène antérieurement observé sur des corps mal cristallisés, et signalé notamment par Michel [10] (fig. 11).

c) *Analyse aux rayons* X.

La présence de ferrite de zinc et de ferrite de cobalt est confirmée par leurs diagrammes de spinelle microcristallin. Dans le cas du cobalt, on aurait pu craindre que l'oxyde CoO, assez facilement oxydable dans certaines conditions, ne se soit transformé dans l'eau à 100° en oxyde salin Co^3O^4, également du type spinelle ; mais en comparant le paramètre du ferrite (8Å,38), calculé sur nos diagrammes, avec celui de l'oxyde Co^3O^4 (8Å,03), nous avons vérifié que nous étions bien en présence du ferrite.

Les résultats concernant le rôle de l'eau d'une part, et celui de la température d'autre part, sont identiques à ceux que nous avons obtenu pour le ferrite de nickel. Comme ce dernier également, les ferrites de cobalt et de zinc peuvent se former à partir du mélange des oxydes lorsque celui-ci, après dessiccation sur l'anhydride phosphorique, est mis pendant plusieurs heures en présence de vapeur d'eau sèche à 150°. En résumé, nous observons un parallélisme parfait entre le ferrite de nickel d'une part, et les ferrites de zinc et de cobalt d'autre part, en ce qui concerne leurs possibilités de formation en présence d'eau.

•

3° Application à la géologie.

Nous pensons pouvoir rapprocher la formation du ferrite de zinc à 100°, et plus particulièrement les expériences effectuées en présence de vapeur d'eau, de l'existence de ce corps dans l'écorce terrestre, notamment dans le gisement de Franklin Furnace à New-Jersey. L'origine de la Franklinite Fe^2O^3ZnO ne semble pas, en effet, avoir été déterminée avec netteté, et est considérée comme énigmatique par une partie des géologues. Notons, par ailleurs, que ce minéral se trouve au voisinage de minéraux remaniés par action hydrothermale à basse tempé-

rature, tels la Zincite ZnO, et la Willémite $SiO^2 2ZnO$; on pourrait donc attribuer la formation de la Franklinite à des phénomènes purement hydrothermaux, la réaction s'effectuant suivant un processus analogue à celui que nous avons étudié.

Rappelons rapidement que les filons hydrothermaux résultent du remplissage de cavités ou de fissures par une précipitation de substances amenées par une circulation d'eaux thermales. On peut les classer en filons hypothermaux, mésothermaux et épithermaux, suivant la profondeur à laquelle leur minéralisation a pu s'effectuer, ou plutôt suivant la température et la pression, fonctions elles-mêmes de la profondeur. Les températures pourraient être respectivement, dans les trois catégories : de 500° à 300°, de 300° à 200° et de 200° à 50° ; le dernier domaine est celui qui intervient ici.

Résumé.

Nous avons mis en évidence un nouveau mode de préparation en présence d'eau, à basse température, des ferrites de nickel, de zinc et de cobalt, que nous avons pu caractériser par leurs compositions chimiques, leurs points de Curie et leurs structures cristallines. La vitesse de réaction croît avec la température entre 40° et 250°. De l'étude de l'influence des conditions de précipitation, il résulte qu'il est possible de préparer le produit par précipitation séparée, puis mélange des deux oxydes ; nous avons ainsi prouvé que la précipitation simultanée n'est même pas indispensable. Enfin, nous avons montré que l'eau est absolument nécessaire à la combinaison ; son rôle se limiterait probablement à maintenir les oxydes à l'état d'hydrates amorphes. Le schéma de la réaction serait alors selon toute vraisemblance :

$$Fe^2O^3n(H^2O) + Ni(OH)^2 \longrightarrow Fe^2O^3NiO + H^2O$$

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Forestier : *Loc. cit.* Introduction, 8.
2. H. Forestier et F. Redslob : *C.R.* **203**, 1160, 1936 et *C.R.*, **206**, 250, 1938.
3. H. Forestier et M. Galand : *C.R.*, **193**, 733, 1931.
4. H. Forestier : *C.R.*, **192**, 842, 1931.
5. R.-S. Hilpert : *Ber. deut. Chem. Gesel*, **72**, 848, 1939.
6. A. Krause : *Z. anorg. Chem.*, **204**, 20, 1932.
7. H. Forestier : *loc. cit.* Thèse et *J. Phys.*, 5 juin 1937.
8. W. Klemm : *Angew. Chem.*, **39**, 517, 1935.
9. J. Benard : Thèse Paris, 1939.
10. A. Michel et M. Galissot : *C.R.*, **207**, 140, 1938.
11. J. Longuet : *C.R.*, **213**, 483, 1941.
12. J. Longuet : *C.R.*, **213**, 577, 1941.

CHAPITRE II

CAS DU FERRITE DE CUIVRE ETUDE DES POSSIBILITÉS DE FORMATION DES FERRITES DE MAGNESIUM PLOMB, BARYUM

Dans ce chapitre, nous examinerons le cas un peu particulier du ferrite de cuivre. Nous aurons l'occasion de constater, à ce sujet, que les phénomènes ne sont pas aussi simples que l'étude des ferrites de nickel, cobalt et zinc aurait pu le laisser prévoir, et nous montrerons comment l'étude du ferrite de cuivre nous a orienté dans notre interprétation de ce mode de réaction. Enfin, nous passerons rapidement en revue les ferrites de magnésium, de plomb et de baryum, qui ne nous ont donné aucun résultat positif.

Ferrite de cuivre (4)

1° Préparation.

La méthode est analogue à celle que nous avons décrite au sujet du ferrite de nickel. Nous avons utilisé des solutions de chlorure ferrique et de nitrate cuivrique, de concentration correspondant à une molécule d'oxyde par litre ; la solution de soude employée était normale. Dans le cas où nous avons effectué la précipitation comme pour le ferrite de nickel, sans précautions spéciales, nous n'avons pas obtenu de ferrite de cuivre après un séjour dans l'eau bouillante : le produit était

resté à l'état de simple mélange d'oxyde ferrique et d'oxyde de cuivre, comme l'ont montré les deux résultats suivants :

a) L'analyse aux rayons X donne le diagramme de l'oxyde de cuivre, anhydre et noir, l'oxyde ferrique étant encore dans un état physique trop voisin du gel pour que l'on puisse voir ses raies caractéristiques.

b) Les deux oxydes ne sont pas liés chimiquement : si nous traitons le précipité non bouilli par le cyanure de potassium, l'oxyde cuivrique se dissout totalement ; il en est de même pour le précipité bouilli ; au contraire, comme nous le verrons plus loin, le cyanure serait sans action sur le ferrite combiné.

Nous avons alors essayé de faire varier les conditions de préparation, et tout d'abord la concentration des solutions utilisées, mais sans résultat. De même, lorsque nous avons fait varier le pH final (en employant des quantités de soude variables), nous n'avons jamais obtenu la combinaison à 100°. Enfin, la température à laquelle était effectuée la préparation ne semblait pas intervenir davantage.

Par contre, nous avons constaté que la vitesse, à laquelle la précipitation était faite, avait une grande importance. Définissons, tout d'abord, ce que nous appellerons une précipitation lente : 50 cc. de soude environ sont versés dans le mélange des chlorures dans un temps variant de 15 minutes (goutte à goutte) à quelques dizaines de secondes — ces 50 cc correspondent au volume utilisé pour la préparation de 1 g. de ferrite. Le terme de « précipitation rapide » désignera, au contraire, le cas où la quantité de soude, calculée d'avance, sera versée en une seule fois dans les chlorures, le plus rapidement possible ; la durée sera alors toujours inférieure à une seconde.

Une série d'expériences a été effectuée dans des conditions variées de concentration, de température, de vitesse de précipitation et de pH : il en résulte que, par précipitation rapide, et seulement ainsi, on obtient un corps devenant fortement magnétique par ébullition et possédant alors, comme nous allons le voir, toutes les caractéristiques du ferrite de cuivre.

2° Identification du produit obtenu.

Les trois méthodes utilisées sont les mêmes que dans le cas du ferrite de nickel.

a) *Analyse chimique.*

L'oxyde cuivrique est totalement dissous par le cyanure de potassium, à froid et en quelques minutes ; il l'est également dans l'ammoniaque et l'hyposulfite de sodium, mais plus lentement. Nous avons donc choisi le cyanure, en présence duquel le sesquioxyde de fer reste inattaqué : si nous traitons le précipité non bouilli par une solution de cyanure de potassium, l'oxyde cuivrique se dissout complètement : ceci montre que les oxydes sont seulement mélangés et non combinés ; par contre, le cyanure reste sans action sur le précipité « rapide » R, bouilli dans l'eau, puis filtré, ce qui établit nettement l'existence du composé défini Fe^2O^3CuO.

b) *Analyse thermomagnétique.*

L'analyse thermomagnétique a été effectuée sur des précipités R bouillis, ayant atteint pratiquement leur limite d'aimantation. La courbe de variation de la suceptibilité en fonction

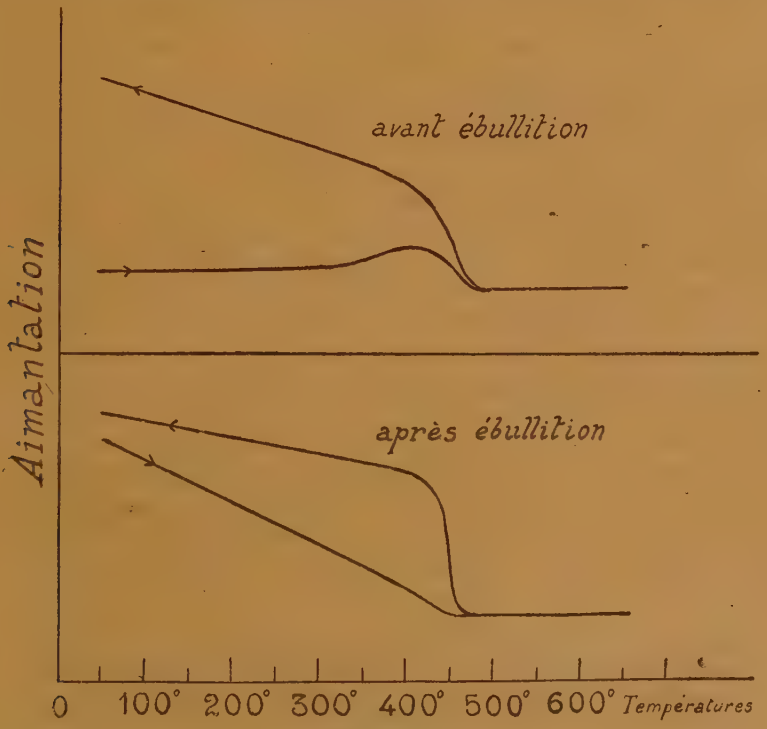

Fig. 12.

de la température présente à 455° le point de Curie caractéristique du ferrite de cuivre. La décroissance assez rapide de l'aimantation, dès que la température s'élève, prouve que l'on est en présence d'un corps encore imparfaitement cristallisé ; la courbe de refroidissement, d'allure normale, met en évidence une croissance marquée des cristaux au-delà du point de Curie (fig. 12).

Si nous faisons l'analyse thermomagnétique de produits bouillis pendant quelques heures seulement, l'intensité d'aimantation à la fin du cycle est supérieure à ce qu'elle était au début, et nous pouvons faire le même raisonnement et les mêmes expériences que dans le cas du ferrite de nickel.

c) *Analyse Roentgenographique.*

L'étude des spectrogrammes met en évidence le diagramme de spinelle du ferrite de cuivre, avec des raies élargies et assez floues, ce qui provient de la faible dimension des cristaux.

L'ensemble de ces résultats établit la formation du ferrite de cuivre à 100°, sous certaines conditions.

3° Rôle de l'eau (5).

Il restait alors à expliquer ce fait inattendu, que seule une précipitation rapide permet d'obtenir par la suite des corps susceptibles de réagir par ébullition dans l'eau. Cela ne pouvait provenir d'une différence de propriétés entre les sesquioxydes de fer précipités lentement et rapidement, puisque, dans le cas des autres ferrites, ils s'étaient montrés capables de réagir quel que soit leur mode de préparation. Nous avons donc cherché à déceler une différence entre les oxydes cuivriques précipités rapidement et lentement.

a) *Hydroxyde de cuivre précipité rapidement.* — La teinte est bleu intense, et évolue rapidement, à la température ordinaire, vers le bleu foncé, bleu vert, puis gris vert foncé. Par ébullition immédiatement après la précipitation, la teinte devient noire, Le diagramme de Debye-Sherrer montre que le corps est bien cristallisé, et a déjà perdu son eau après 2 ou 3 minutes, pour donner l'oxyde CuO anhydre.

b) *Hydroxyde de cuivre précipité lentement.* — La teinte bleue est légèrement plus claire que dans le cas précédent, évoluant plus lentement. Par ébullition, elle devient gris noire ; le corps

présente un aspect pailleté ; il serait alors moins finement cristallisé que le précédent. Le diagramme de poudre est identique. De plus, une étude aux rayons X de l'oxyde déshydraté à différentes vitesses et à différentes températures (20°, 60°, 100°), a été faite. De toutes ces expériences, il résulte que l'oxyde cuivrique, quel que soit le mode de préparation, la température à laquelle s'est effectuée la déshydratation, et la durée du séjour dans l'eau, possède toujours la même structure.

Il semble donc qu'on ne puisse pas invoquer l'existence de deux variétés de l'oxyde CuO pour expliquer que, dans l'un des cas seulement, il peut y avoir combinaison ; il fallait alors chercher une autre explication. A la lumière des résultats précédemment obtenus pour le ferrite de nickel, nous avons pensé que ce serait peut-être l'hydratation qui interviendrait ici. Nous avons donc étudié le rôle de l'eau dans le cas du ferrite préparé rapidement R.

a) Les oxydes R précipités simultanément, filtrés, lavés, puis essorés, sont desséchés en présence d'anhydride phosphorique sous un vide d'environ 5/100 mm de mercure, jusqu'à ce que l'anhydride phosphorique ne se recouvre plus d'une pellicule humide. Dans ces conditions, le produit contient encore 25% d'eau. Par ébullition dans l'eau d'un tel produit, on obtient du ferrite de cuivre, moins rapidement cependant que lorsque le précipité n'a pas été séché au préalable. (Préparation F).

b) Par dessication de 2 heures à l'étuve à 110° du mélange des oxydes précipités R, puis ébullition prolongée dans l'eau (Préparation D), nous avons également obtenu du ferrite de cuivre, contrairement à ce qui se passait dans le cas du ferrite de nickel. Mais si l'on a prolongé la dessication à l'étuve pendant 15 heures, la réaction se produit très difficilement, et l'on ne peut alors déceler que des traces de magnétisme (Préparation E). Le produit contenait encore 1/5 de son poids d'eau.

c) Nous avons ensuite essayé de pousser plus loin la déshydratation dans le vide : après un séjour de 1 heure à l'étuve à 125°, le précipité R pulvérisé est maintenu pendant 6 heures à 200° sous le vide cathodique obtenu par une pompe à vapeur

de mercure (pompe double de H. Weiss), s'amorçant sur le vide primaire de la pompe à palettes. Après ébullition dans l'alcool du produit ainsi obtenu, on ne peut reconnaître le ferrite de cuivre, même à l'état de traces (Préparation H). La perte, après calcination à 900° des oxydes desséchés, n'était plus que de 1/8 du poids primitif.

d) Nous avons également fait appel aux propriétés déshydratantes de l'alcool absolu. Le mélange R est lavé plusieurs fois à l'alcool absolu, puis bouilli à 78° dans l'alcool absolu (Préparation A), aucune combinaison n'a lieu dans ce cas. Si l'ébullition se fait à 115° dans le toluène (Préparation B), on peut déceler un léger début de formation du ferrite après 18 heures. Par ailleurs, une ébullition dans l'eau permet d'obtenir lentement une combinaison partielle des oxydes.

Ainsi, les différents traitements subis par le précipité hydraté conduisent à une série de produits intermédiaires entre les oxydes contenant de l'eau à l'état combiné comme à l'état adsorbé, et le mélange anhydre $Fe^2O^3 + CuO$. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau II.

Nous voyons que, plus le degré de déshydratation est poussé, plus la réaction se fait difficilement, jusqu'à devenir impossible. On peut, par conséquent, en conclure que l'eau — ou les ions OH — est indispensable pour la formation à 100° du ferrite de cuivre à partir du mélange des oxydes précipités rapidement, comme dans le cas du ferrite de nickel.

Cependant, la réaction de combinaison ne commence à être décelable qu'après une demi-heure environ à 100° ; d'après ce que nous avons vu précédemment, l'oxyde de cuivre, à ce moment, devrait être anhydre et cristallisé. Nous avons expliqué cette contradiction apparente par l'hypothèse suivante : l'hydroxyde ferrique amorphe semble, en quelque sorte, jouer le rôle de colloïde protecteur, et stabiliser le gel d'hydroxyde de cuivre, en le maintenant à l'état amorphe et hydraté. En effet, contrairement à ce qui se passe avec ce dernier lorsqu'il est seul, le précipité du mélange resté humide ne présente plus le phénomène de vieillissement d'une manière appréciable, c'est-à-dire le passage de l'hydroxyde bleu à l'oxyde cristallin, anhydre, noir. Au contraire, même après plusieurs jours de séjour en présence d'air à la température ordinaire, il reste amorphe, comme le montre son diagramme de Debye-Sherrer.

Tableau II

Fe^2O^3 CuO

	Procédé de dessication	Milieu d'ébullition	Réaction			Perte au feu
			Nulle	Trace de réaction	Lente ou partielle	
A	lavage alcool absolu	alcool absolu t = 78°	+			
B	id.	toluène		+		
C	id.	eau			+	
D	recuit 2 h. à 110°	eau			+	
E	recuit 15 h. à 110°	eau		+		1/5
F	vide 5/100 mm-P^2O^5	eau			+	1/4
G	200° 6 h. vide cathodique	eau		+		1/8
H	id.	alcool absolu t = 78°	+			1/8

Le résultat est le même lorsqu'on élève la température, et cette protection se prolonge jusqu'à 100°, puisque, après 5 minutes d'ébullition, le spectre de rayons X ne révèle aucune trace d'oxyde cuivrique anhydre. Par ailleurs, la combinaison n'a pas encore eu lieu, puisque le cyanure de potassium est capable de dissoudre la totalité de l'oxyde CuO.

Par contre, lorsque la précipitation a été effectuée lentement, ce rôle protecteur paraît supprimé ; l'étude aux rayons X met simplement en évidence le diagramme de l'oxyde de cuivre anhydre cristallisé, quelle que soit la durée de l'ébullition. L'oxyde de fer, dans ces conditions, bien qu'il soit resté amorphe lui-même, n'a pu empêcher la déshydratation et la cris-

tallisation de l'hydroxyde de cuivre, et la réaction n'a pas lieu.

Nous avons également précipité chaque hydroxyde séparément, puis mélangé quantitativement dans leurs liqueurs. Comme nous pouvions le prévoir d'après les expériences précédentes, nous n'avons pu obtenir la formation du composé, et ceci quelle qu'ait été la vitesse à laquelle chacun des composants a été préparé. Il est donc *indispensable de faire une précipitation simultanée et instantanée* pour obtenir des oxydes de fer et de cuivre susceptibles d'entrer en réaction par ébullition.

4° Influence de la température.

Nous avons reproduit sur le ferrite de cuivre les mêmes expériences que sur le ferrite de nickel, tant pour les températures inférieures à 100° (40°, 60°, 80°), que pour les températures plus élevées (140°, 175°, 220°). Dans le premier cas, nous avons laissé séjourner le précipité dans l'eau, en le maintenant à la température désirée. Dans le second cas, le précipité en suspension dans l'eau était mis dans un tube Carius scellé au chalumeau, et disposé dans le four spécial. Les résultats obtenus ont été identiques à ceux que nous avait donné le ferrite de nickel. Rappelons les principaux : au-dessous de 60°, aucune formation n'a pu être décelée, à l'encontre de ce que nous pouvons observer à 60° et 80° ; l'élévation de la température au-dessus de 100° ne change rien au phénomène, si ce n'est qu'elle entraîne une accélération de la réaction. Dans tous les cas, seuls les corps précipités rapidement nous ont permis d'obtenir un résultat positif.

5° Réaction en atmosphère de vapeur d'eau.

Enfin, nous avons constaté que la formation du ferrite de cuivre peut avoir lieu, comme celle du ferrite de nickel, lorsque les oxydes obtenus par précipitation simultanée rapide sont placés en atmosphère de vapeur d'eau, après avoir été préalablement séchés sur l'anhydride phosphorique.

ÉTUDE DES FERRITES DE PLOMB, BARYUM, MAGNÉSIUM

Si les résultats obtenus pour le ferrite de nickel ont pu être appliqués aux ferrites de zinc, de cobalt et même de cuivre,

on ne peut cependant en conclure que la méthode est absolument générale, et que l'on pourra préparer ainsi tous les ferrites ; en effet, au cours de nos expériences, nous n'avons jamais pu obtenir, à basse température, certains ferrites, en particulier ceux de plomb, de baryum et de magnésium.

1° Ferrite de plomb.

Le mode de préparation était similaire de celui que nous avons utilisé jusqu'ici : les oxydes étaient coprécipités par l'ammoniaque (l'hydroxyde de plomb se dissout dans la soude pour donner le plombite de sodium), à partir d'un mélange en proportions convenables des nitrates de plomb et de fer trivalent. Après filtration et lavage, ils étaient soumis à une ébullition prolongée au sein de l'eau : aucune réaction n'avait lieu dans ces conditions.

En tenant compte des résultats obtenus au sujet du ferrite de cuivre, nous avons alors supposé que la cause principale de cet échec résidait dans la déshydratation rapide de l'hydroxyde de plomb dans l'eau bouillante, fait fréquemment observé. Aussi avons-nous essayé de préparer les oxydes par précipitation instantanée, espérant que le gel d'hydrate ferrique protègerait l'hydroxyde de plomb, comme il le fait pour l'hydroxyde de cuivre. L'ammoniaque nécessaire était alors versée dans la solution des nitrates en une seule fois. Mais le résultat fut encore négatif.

Nous croyons donc pouvoir conclure que l'hydrate de plomb est encore plus instable que celui de cuivre : la déshydratation aurait lieu presque instantanément, déshydratation pouvant d'ailleurs être seulement partielle, pour donner, en accord avec les résultats de Pleissner (1), l'oxyde de composition définie $Pb^3O^2(OH)^2$, qui ne serait pas capable de s'unir à l'hydrate de fer. On sait, par ailleurs, que la seule phase stable à 100° en présence d'eau est la variété jaune anhydre du protoxyde PbO.

2° Ferrite de baryum.

Préparé par la soude à partir des chlorures de baryum et de fer trivalent, le mélange des oxydes était soumis à une ébullition dans l'eau. Comme dans le cas du plomb, nous n'avons obtenu aucune réaction, mais ici la déshydratation ne pouvait être invoquée, car la baryte est stable à 20° comme à 100°

et tend même à cristalliser. Nous verrons au sujet du magnésium comment on pourrait expliquer cet insuccès.

3° Ferrite de magnésium.

Les oxydes de fer et de magnésium étaient obtenus à partir d'un mélange de chlorure de magnésium et de perchlorure de fer, auquel on ajoutait de la soude, suivant la méthode générale : les oxydes ne se combinent pas en présence d'eau à 100°. Nous avons essayé de faire varier les conditions de préparation.

a) L'hydroxyde de magnésium ne se déshydrate pas spontanément dans l'eau à 100°, mais il a tendance à cristalliser pour donner la brucite $Mg(OH)^2$. Les résultats que nous avions obtenus au sujet des autres ferrites semblaient indiquer, non seulement que l'état hydraté était indispensable, mais encore que l'état amorphe favorisait la formation du ferrite. L'absence de réaction pouvait donc être due à cette cristallisation de la magnésie hydratée. Nous avons mis en action différents moyens susceptibles de la maintenir à l'état amorphe :

— vitesse de précipitation : une série de précipitations ont été effectuées à des vitesses différentes : tantôt la soude était ajoutée très lentement, goutte à goutte, et en agitant sans cesse ; tantôt, au contraire, elle était versée très rapidement en une seule fois, en agitant violemment, pour homogénéiser ; tantôt enfin, la précipitation se faisait à des vitesses intermédiaires entre les deux précédentes.

— température : la cristallisation se produisant d'autant plus facilement que la température est plus élevée, nous avons essayé de l'éviter en remplaçant l'ébullition par des séjours prolongés (plusieurs jours), dans l'eau à 60° et 90°.

— gels protecteurs : au lieu d'effectuer l'ébullition dans l'eau pure, nous avons fait appel à différents corps susceptibles de protéger la magnésie amorphe, tels que la gélatine, l'agar-agar, la glycérine (2/3 de glycérine + 1/3 d'eau), le lait, l'acétate de cholestérol.

b) Tous les essais précédents n'ayant donné aucun résultat positif, une autre hypothèse pouvait être prise en considération : celle de la carbonatation. Remarquons qu'elle peut être étendue également au cas du ferrite de baryum. On sait, en effet, que la magnésie précipitée, comme la baryte, se carbonate facile-

ment. On pourrait supposer que chaque grain est recouvert d'une mince couche de carbonate ; celle-ci isolerait la magnésie de l'oxyde ferrique et serait suffisante pour empêcher la réaction. Les solutions usuelles de soude contiennent toujours une petite proportion de carbonate ; nous avons alors effectué une série de préparations avec de la soude ou de la potasse récemment préparée, non carbonatée ; les lavages successifs étaient faits avec de l'eau bouillie. La réaction au sein de l'eau n'a cependant pas lieu.

Interprétation.

En résumé, tandis que les ferrites de nickel, cobalt, zinc et cuivre peuvent se former par ébullition au sein de l'eau, nous n'avons jamais pu provoquer de réaction analogue pour ceux de magnésium, plomb et baryum. Ce résultat demandait à être interprété. Nous avons déjà proposé un certain nombre d'explications dans quelques cas particuliers, nous allons ici tenter de les coordonner et de trouver une interprétation plus générale. L'hypothèse suivant laquelle les oxydes doivent être à l'état hydraté a été confirmée par l'expérience à plusieurs reprises, et peut donc être considérée comme exacte ; mais elle ne aurait être suffisante, en particulier dans le cas des ferrites des magnésium et de baryum.

Il semblait, a priori, d'autant plus surprenant que les ferrites de magnésium et de baryum ne donnent pas de résultat, que la magnésie et la baryte présentent un caractère fortement basique, circonstance qui devrait augmenter leur affinité pour le sesquioxyde de fer acide. Si, du point de vue chimique, les précautions nécessaires ont été prises pour éviter les principales causes d'insuccès, il ne faut cependant pas perdre de vue que nous sommes en présence de réactions dans l'état solide, et que ces réactions — nous aurons l'occasion d'y revenir au chapitre V — obéissent à leurs lois particulières, déterminées par les propriétés intrinsèques de l'état solide lui-même. L'une des plus générales est la règle empirique de Tammann, d'après laquelle le début des réactions, la recristallisation commençante, et le frittage, se font généralement à la même température. Si l'expression quantitative :

$$\theta = T_f/2$$

(θ étant la température de début de réaction et T_f la température de fusion) que Tammann a tenté de donner de cette

Tableau III

Possibilités de formation des ferrites à 100°

	Evolution de l'hydroxyde : Possibilité de		Point de fusion		Oxyde		Formation de ferrite a 100°
	Cristallisation	Deshydratation	< 1500°	> 1500°	Basique	Amphotére	
NiO			+		+		+
CuO		+	+		+		+
ZnO			+			+	+
CoO			+		+		+
MgO	+			+	+		
PbO		+	+			+	
BaO	+			+	+		
SrO				+	+		

loi, s'est révélée souvent inexacte, il n'en reste pas moins que la règle a été vérifiée *qualitativement* dans un grand nombre de cas, et peut être considérée, à ce point de vue, comme valable. En accord avec les travaux de certains auteurs : Jost (2), nous pensons pouvoir énoncer cette loi sous la forme suivante : les réactions entre solides peuvent avoir lieu à partir d'une température d'autant moins élevée que les points de fusion des corps en présence sont plus bas.

Or, dans le cas présent, parmi les oxydes envisagés, ce sont ceux de magnésium et de baryum qui sont les plus réfractaires, les oxydes de nickel, cobalt, zinc, cuivre, et plomb ayant leur point de fusion nettement plus bas. Nous avons donc supposé que les ferrites de magnésium et de baryum ne pouvaient pas se former à basse température à cause du caractère réfrac-

taire des oxydes correspondants ; tandis que l'oxyde de plomb ne se combinerait pas, dans les mêmes conditions, avec le sesquioxyde de fer, en raison de sa facile déshydratation.

Ces différents points sont résumés dans le tableau III. La dernière colonne met en évidence le fait que le caractère acide ou basique des oxydes considérés ne semblerait pas jouer un rôle important dans le type de réaction qui nous intéresse, comme nous l'avons déjà constaté au sujet du magnésium et du baryum. Remarquons également à ce sujet que l'oxyde de zinc possède des propriétés amphotères, puisqu'il peut former des zincates : or, le ferrite de zinc se forme à basse température dans les mêmes conditions que le ferrite de nickel.

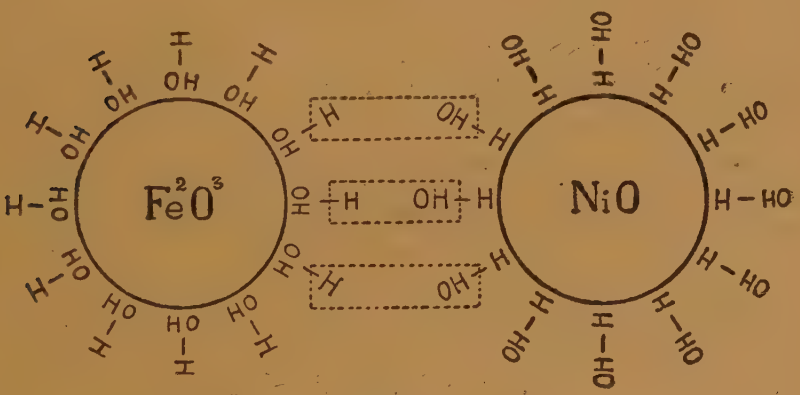

Fig. 13.

Par ailleurs, il convient d'examiner en quoi consiste le rôle de l'eau dans ces réactions. Nous pensons que sa présence favoriserait tout d'abord un état très divisé, voisin du gel ou amorphe ; elle permettrait aux oxydes de présenter une surface interne très grande, et rendrait ainsi la réaction plus aisée. D'autre part, si l'on admet qu'un grain d'hydrate présente à sa surface les ions H et OH de la molécule d'eau, l'oxyde métallique anhydre étant localisé au centre du grain, manière de voir en accord avec les conceptions de différents auteurs (Kruyt, van Bemmelen) (3), on peut alors faire l'hypothèse suivante, illustrée par la figure 13 : dans un grain de sesquioxyde de fer ainsi constitué, les ions OH seraient disposés au contact même de l'oxyde, les ions H étant situés sur la surface extérieure. Dans le cas du nickel, au contraire,

la couche la plus externe serait constituée par les ions OH. Cette couche externe déterminerait le caractère acide ou basique de l'hydroxyde, suivant qu'elle serait constituée d'ions H ou d'ions OH (ce qui expliquerait les propriétés acides de l'oxyde ferrique, et les propriétés basiques de l'oxyde de nickel).

Lorsque deux grains d'oxydes de fer et de nickel hydratés, ainsi constitués, sont en contact, les ions OH de l'un et les ions H de l'autre se trouvent en présence et s'unissent ; les molécules d'eau ainsi formées se séparent alors des oxydes. Ces derniers, aussitôt après la rupture des liaisons qui les unissaient aux ions H et OH, possèderaient des valences libres, ou tout au moins se trouveraient dans un état momentanément « activé », qui augmenterait notablement leur réactivité. La réaction d'addition se fera en proportion d'autant plus grande que, d'une part, les grains seront plus fins, et que d'autre part, les ions H et OH seront plus nombreux à la surface de ces grains. Ceci illustre le fait que la possibilité de réaction, ou le pourcentage de produit combiné, diminue progressivement avec la déshydratation croissante des oxydes, au lieu de tomber brusquement à zéro, au-dessous d'un certain degré d'hydratation.

Résumé.

S'il ne nous a pas été possible de préparer les ferrites de plomb, de baryum et de magnésium, nous avons montré que dans les conditions où le sesquioxyde de fer peut servir de gel protecteur, il était possible de préparer le ferrite de cuivre à basse température. L'influence du mode de préparation, d'une part, et les expériences effectuées sur des produits partiellement ou totalement déshydratés, d'autre part, ont fait ressortir d'une manière plus frappante encore les résultats énoncés au sujet des ferrites précédemment étudiés, en ce qui concerne la nécessité de l'eau ou des ions OH, dont nous avons tenté d'expliquer le rôle.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pleissner : *Arb. K. Gesuntheitsamt.*, **26**, 384, 1907.
2. W. Jost : *Diffusion und Chemische Reaktion in festen Stoffen.* Leipzig, 1937, p. 110.
3. H. R. Kruyt : *Les Colloïdes*, p. 297. Alcan 1933.
4. H. Forestier et J. Longuet : *C.R.* **208**, 1729, 1939.
5. J. Longuet : *loc. cit.*, chap. I. n° 12.

CHAPITRE III

FORMATION A BASSE TEMPÉRATURE DU CHROMITE DE NICKEL ET DE LA CHALCOPYRITE

Les résultats obtenus sur les ferrites nous ont conduit tout naturellement à étudier les conditions de réactions dans l'état solide, entre le sesquioxyde de chrome et des monoxydes métalliques, en présence d'eau.

Mais nous n'avons pas voulu nous limiter aux oxydes, et nous avons tenté une extension de ce type de réaction dans le domaine des sulfures, afin de mettre en évidence la généralité de ces réactions entre solides, à basse température. Nous avons cherché à réaliser la synthèse d'une sulfure complexe existant à l'état naturel : la chalcopyrite $FeCuS^2$, par combinaison équimoléculaire du sulfure ferreux FeS (correspondant à la troïlite naturelle), avec le sulfure de cuivre CuS (covelline).

Chromite de nickel

Les méthodes de préparation et d'étude étaient les mêmes que celles que nous avions utilisées dans l'étude des ferrites, si ce n'est l'étude magnétique, qui ne pouvait fournir aucun renseignement, les chromites n'étant pas ferromagnétiques, mais paramagnétiques.

Nous avons préparé successivement des mélanges équimoléculaires d'oxyde de chrome avec de l'oxyde de nickel, de zinc ou de cuivre ; les précipités étaient obtenus à partir de mélanges en proportions convenables des solutions titrées de chlorure chromique et de chlorure de zinc, de nickel ou de cuivre, aux-

quels on ajoutait une solution de soude normale. Les précipités étaient ensuite filtrés, lavés, puis soumis à une ébullition dans l'eau, dont la durée était de l'ordre de grandeur de quinze heures.

1° Etude Roentgenographique.

Après dessication, le mélange des oxydes était étudié par la méthode des poudres. Le tube producteur de rayons X avait une anticathode de chrome, l'anticathode de fer ne pouvant convenir aux composés du chrome, à cause du rayonnement secondaire. Le cliché obtenu ne présentait aucune raie, même après des pauses prolongées, indiquant ainsi que le corps examiné était amorphe. Si l'on remplaçait le mélange des oxydes par l'oxyde de chrome seul, bouilli ou non bouilli, le résultat est identique, quelles que soient les conditions de préparation (vitesse et température). Enfin, il en est de même si nous nous adressons à des mélanges d'oxyde de chrome d'une part, et d'oxyde de cuivre et de zinc d'autre part, afin de voir si nous obtenons des chromites de cuivre ou de zinc par ébullition.

Nous avons alors tenté de faire cristalliser le corps obtenu, afin de le caractériser par son diagramme ; pour cette étude, nous avons choisi le chromite de nickel. Différents procédés ont été utilisés à cet effet :

a) addition de sels solubles au cours de l'ébullition, chlorure d'ammonium ou de sodium ; puis sels de métaux bivalents, dont le pouvoir floculant est plus élevé : chlorure de baryum et de magnésium ; enfin addition des sels même à partir desquels les oxydes avaient été précipités (mélange de chlorure chromique et de nitrate de nickel).

b) ébullition dans l'alcool.

c) enfin, on peut, dans certains cas, faire cristalliser un corps, par chauffage en présence d'une solution dans laquelle il est légèrement soluble : nous avons alors fait séjourner le mélange bouilli, pendant 48 heures dans une solution de cyanure de potassium à 70°.

Dans tous les cas, le diagramme du produit obtenu ne présentait aucune raie ; l'aspect au microscope était celui d'un verre coloré, à cassures conchoïdales. Dans le dernier cas (*c*), l'examen au microscope polarisant montrait que le produit était isotrope ; ceci pouvait être interprété de deux façons

différentes : ou bien nous étions en présence d'un corps cubique — ce serait alors le chromite de nickel, — ou bien ce corps était amorphe, et son isotropie ne permettait pas de l'identifier. La question n'a pu être tranchée, car un examen de l'oxyde de chrome donne le même résultat : or, ce dernier, lorsqu'il est cristallisé, est rhomboédrique, donc anisotrope.

2° Etude chimique.

Les rayons X ne pouvant donner aucune indication sur la nature du corps obtenu après ébullition, seule restait la méthode chimique, qui consiste, comme dans le cas des ferrites, à faire appel à un corps capable de dissoudre l'un des oxydes, à l'exclusion de l'autre. Ici encore, c'est au cyanure de potassium que nous nous sommes adressé : il dissout, en effet, totalement et rapidement, l'oxyde de nickel à froid. Etant donné que, dans cette partie de notre travail, nos conclusions reposaient sur une seule méthode d'étude, toutes les expériences ont été répétées plusieurs fois sur un grand nombre de produits.

a) Nous avons d'abord effectué une série d'essais sur l'oxyde NiO, qui devait nous servir de test dans cette étude chimique : l'hydroxyde de nickel précipité, filtré et lavé, puis mis à digérer pendant 15 minutes dans une solution de cyanure à 30 g. par litre, à la température ordinaire, se dissout entièrement en donnant une liqueur fortement colorée en jaune. Si l'oxyde a été préalablement bouilli pendant 30 heures environ, sa dissolution est complète après 45 minutes. Enfin, nous verrons que nous avons été conduit à considérer les produits ayant subi un « vieillissement », qui consiste en un séjour prolongé à l'état humide, à la température ambiante : l'hydroxyde de nickel, vieilli pendant plusieurs jours, se dissout encore dans les mêmes conditions.

b) De même, nous avons vérifié que le sesquioxyde de chrome précipité était insoluble dans la solution de cyanure considérée, même après plusieurs heures : l'oxyde hydraté, préalablement soumis à l'ébullition, est également insoluble. Si, au contraire, la solution de cyanure de potassium est plus concentrée (60 g. par litre par exemple), ou si la température est plus élevée (75°), une partie du chrome passe en solution, et lui confère une coloration variant du jaune au brun suivant la durée de l'expérience. Nous avions par ailleurs remarqué que le

chromite de nickel était également attaqué dans ces conditions, tandis que le cyanure plus dilué, était sans action à froid. C'est pourquoi, au cours de l'étude chimique, nous avons utilisé la solution de cyanure dilué (30 g. par litre), à la température ambiante.

c) Le mélange équimoléculaire $Cr^2O^3 + NiO$, précipité normalement par la soude, filtré, puis lavé jusqu'à élimination des chlorures, était aussitôt soumis à l'action du cyanure pendant 5 heures : l'analyse chimique montrait que le résidu était composé principalement d'oxyde de chrome et de traces d'oxyde de nickel, tandis que la liqueur jaune contenait le nickel. Ce résultat indique que le chromite ne s'est pas formé au cours de la précipitation, si ce n'est en très faible proportion.

d) Au contraire, après ébullition du précipité dans l'eau, ébullition dont la durée peut atteindre trois jours, nous constatons que le cyanure est alors incapable de dissoudre l'oxyde NiO, qui est donc combiné à l'oxyde de chrome : par conséquent, comme les ferrites, le chromite de nickel est susceptible de se former à 100°.

e) D'autre part, au cours de cette étude, nous avons fait l'observation suivante : si le précipité à vieilli dans l'eau en présence d'air, à la température ordinaire, il ne perd plus la totalité de son nickel par le traitement au cyanure ; étant donné que l'oxyde NiO vieilli se dissout dans le cyanure, dans les mêmes conditions que le même oxyde récemment précipité, nous sommes en présence d'une formation partielle du composé défini. Bien plus, si ce vieillissement se prolonge, le pourcentage du produit combiné augmente, et la réaction semble totale après une durée variant de 13 à 15 jours.

Nous sommes donc ici en présence d'un fait entièrement nouveau : la réaction dans l'état solide :

$$Cr^2O^3nH^2O + Ni(OH)^2 \longrightarrow Cr^2O^3NiO + H^2O$$

peut avoir lieu à la température ordinaire ; la vitesse de réaction est toutefois très faible.

f) A titre de vérification, nous avons voulu faire varier les conditions de précipitation, et en particulier, la vitesse : un mélange d'oxydes préparé rapidement, c'est-à-dire en versant

			Cyanure			Résidu		Liqueur		Combinaison		
			Concentration	Durée	Température	Couleur	Composition	Couleur	Composition	Nulle	partielle	Totale
NiO			dilué	15'	15°	se dissout totalement		jaune				
NiO	vieilli		id.	15'	id.	id.		id.				
NiO		bouilli 27 h.	id.	45'	id.	id.		id.				
Cr^2O^3			id.	6 h.	id.	vert		incolore				
Cr^2O^3		bouilli 18 h.	id.	6 h.	id.	vert		id.				
C			id.	6 h.	id.	vert	Cr, peu de Ni	jaune foncé	pas de Cr beaucoup de Ni	+		
A	vieilli		id.	6 h.	id.	vert		jaune très clair			+	
A	vieilli	bouilli 72 h.	id.	6 h.	id.	vert	Cr, Ni	incolore	ni Cr, ni Ni			+
D			id.	5 h.	id.	vert		jaune foncé		—		
D		bouilli 67 h.	id.	5 h.	id.	vert		incolore				—
E			id.	5 h.	id.	gris		jaune		—		
E		bouilli 70 h.	id.	5 h.	id.	vert		incolore				—

en une seule fois la quantité de soude nécessaire, nous a donné exactement les mêmes résultats : la combinaison a lieu si le précipité a subi une ébullition ou un vieillissement.

g) Enfin, une dernière question se posait : la précipitation simultanée est-elle indispensable ? Les oxydes ont été précipités chacun à part, puis mélangés dans leurs solutions de sels, agités violemment pour homogénéiser, filtrés et lavés ; tandis que le précipité ainsi obtenu perd tout son nickel après un séjour dans le cyanure, il n'en est plus de même après ébullition à 100° : le chromite est alors formé à partir de ses éléments, bien que ceux-ci aient été préparés séparément.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau IV.

LA CHALCOPYRITE (5)

1° Mode de préparation.

Différents auteurs, minéralogistes en général, ont noté la reproduction accidentelle de la chalcopyrite à haute température : Haussmann, Plattner, Daubrée. De Senarmont signale un mode de préparation en vase clos à 250°, en présence de bicarbonate de sodium.

Nous avons tenté de réaliser une combinaison entre les sulfures Fe S et CuS à basse température, en milieu aqueux. Dans ce but, nous avons utilisé, comme lors de la préparation des ferrites, la méthode qui était susceptible de nous fournir les sulfures sous la forme la plus dispersée possible, pour favoriser la réaction. Les sulfures étaient obtenus par précipitation simultanée, à l'aide d'une solution de sulfure de sodium, versée dans le mélange en proportions convenables, des sels cuivrique et ferreux. Pour le cuivre, le sel choisi était le chlorure. Pour le fer, la très grande oxydabilité à l'air des sels ferreux nous obligeait à préparer et à titrer la solution utilisée au moment même de l'expérience. Le chlorure ferreux cristallisé, même conservé avec soin à l'abri de l'air, contient toujours des traces de sel ferrique, donnant une réaction très nette avec le sulfocyanure d'ammonium. Aussi, lui avons-nous préféré le sel de Mohr, qui s'oxyde beaucoup moins facilement.

La solution était faite dans de l'eau récemment bouillie pour éliminer l'oxygène dissous, puis conservée en atmosphère

de gaz carbonique, pendant le temps nécessaire à la dissolution ; dès la fin de cette dernière, la solution ferreuse était titrée par le permanganate de potassium, en présence de sulfate de manganèse, et mélangée en quantité calculée avec le chlorure cuivrique. La fin de la réaction avec le sulfure de sodium était décelée par le nitrate de plomb, qui donnait alors, avec une goutte de la solution, un précipité brun nacré de sulfure de plomb.

Le précipité des sulfures de cuivre et de fer était aussitôt filtré et lavé à l'eau récemment bouillie. Il se trouvait alors, comme on le désirait, dans un état physique très finement divisé : en effet, la filtration était rendue difficile par la tendance marquée à la colloïdisation. Une partie du précipité était immédiatement séchée dans un dessicateur à vide en présence d'anhydride phosphorique ; une autre partie était soumise à une ébullition dans l'eau pendant 15 heures environ.

2° Résultats.

Il ne saurait être question de caractériser les corps obtenus par leurs propriétés magnétiques, la chalcopyrite n'étant pas ferromagnétique.

Deux observations, faites au cours de notre étude, nous ont permis, dans différents cas, de confirmer les résultats obtenus par ailleurs. D'une part, le sulfure ferreux humide s'oxyde rapidement à l'air, en donnant de l'oxyde ferrique de couleur rouille, alors que le produit résultant de la combinaison des sulfures possède une couleur noire, et ne s'altère pas de manière appréciable dans les mêmes conditions. D'autre part, l'ébullition au sein de l'eau du sulfure ferreux précipité, donne, dans certaines conditions, un corps fortement ferromagnétique, qui se différencie nettement de la chalcopyrite, celle-ci n'étant pas attirable à l'aimant.

Mais la principale méthode utilisée pour suivre la réaction est l'étude de la variation de la structure cristalline par la méthode Debye-Sherrer (*) ; nous nous sommes référé au diagramme donné par un échantillon naturel de chalcopyrite pulvérisée, et avons pu ainsi distinguer cette dernière, dont la

(*) Nous tenons à exprimer notre gratitude aux Établissements de Recherches Aéronautiques, ainsi qu'à Monsieur Patry, directeur des laboratoires de l'Office National de l'Azote, qui ont bien voulu nous faire un certain nombre de diagrammes de poudres, pendant une période où les circonstances nous avaient privé de tube à rayons X.

structure est du type quadratique, des sulfures de fer et de cuivre, qui appartiennent tous les deux au système hexagonal.

Dans les conditions de préparation que nous avons énoncées, nous obtenions des corps pulvérulents noirs. Le précipité desséché sous vide a été soumis à l'analyse aux rayons X : *il donne le diagramme caractéristique de la chalcopyrite*, diagramme dont les raies sont plus faibles et plus floues en raison de l'état microcristallin. Dans le cas où la dessication est précédée par une ébullition dans l'eau, le spectre obtenu est le même, mais les raies ont gagné en finesse et en intensité, indiquant un développement des grains cristallins.

Par conséquent, la chalcopyrite est susceptible de se former par réaction entre les sulfures de fer et de cuivre, *et ceci dès la température ordinaire*. Ce fait est confirmé par les tests secondaires mentionnés plus haut : aucun magnétisme n'apparaît après l'ébullition, et les sulfures doubles ne présentent pas d'oxydation, même superficielle, si la dessication est remplacée par un vieillissement prolongé dans l'eau au contact de l'air.

3° Variation du mode de préparation.

a) Dès lors, il était intéressant de savoir si cette combinaison très rapide était rendue possible par l'état naissant des sulfures, au moment de leur précipitation, état dans lequel leur activité chimique pouvait être accrue, ou au contraire, si ces corps sont capables de réagir l'un sur l'autre, à froid ou à l'ébullition, lorsqu'ils ont été préparés séparément.

Nous les avons donc précipités à partir des solutions précédemment employées, mais chacun à part, dans deux récipients différents, puis mélangés intimement dans leurs solutions, par une agitation violente de une minute environ. Après filtration, lavage et dessication dans le vide d'une partie du mélange, le corps était soumis à une analyse roentgenographique : le diagramme flou que l'on obtient présente les raies du sulfure de cuivre (le sulfure de fer est alors insuffisamment cristallisé pour que ces raies caractéristiques apparaissent sur le cliché) ; l'existence de certaines raies de la chalcopyrite indique cependant un début de formation.

Nous avons tenté d'augmenter cette faible proportion de produit combiné en maintenant le contact à froid entre les deux sulfures, et en renouvelant les surfaces : immédiatement après

le lavage, le mélange a été mis en suspension dans l'eau, et agité mécaniquement pendant deux heures, à une vitesse telle que toutes les particules soient en mouvement dans le liquide ; après dessication, ce produit donne cependant un diagramme identique au précédent.

L'élévation de température devait avoir plus d'influence sur la réaction : après un séjour dans l'eau à 100° pendant quinze heures, on obtient un spectre très net de chalcopyrite, comme dans le cas de la précipitation simultanée. Ainsi, comme on pouvait s'y attendre, la réaction devient plus difficile par précipitation séparée ; elle reste cependant possible si l'on élève la température du système.

b) Pour pouvoir expliquer le mécanisme de cette réaction, nous avons fait subir aux sulfures différents traitements avant de les mélanger, afin de voir quels seraient les agents susceptibles d'empêcher la combinaison. Nous avons vu, en effet, dans le cas des ferrites, que la déshydratation supprime la faculté de réagir ; en est-il de même dans le cas des sulfures, ou d'autres facteurs peuvent-ils intervenir ? Afin de résoudre cette question, nous avons effectué les expériences suivantes :

— Les sulfures de fer et de cuivre sont préparés séparément, suivant le processus indiqué plus haut, filtrés et lavés à l'eau bouillie, puis trois fois à l'alcool absolu, essorés, et mélangés dans un mortier d'agate avec de l'alcool absolu. Le mélange est laissé en suspension dans l'alcool, pendant plusieurs heures, sous atmosphère de gaz carbonique, puis on effectue une ébullition dans l'alcool, d'une durée de 24 heures ; le corps ainsi obtenu donne, par analyse aux rayons X, le diagramme caractéristique du sulfure CuS et ne présente aucune raie de la chalcopyrite. Par conséquent, il n'y a pas eu de réaction ; le traitement des sulfures par l'alcool empêche leur combinaison.

— Dans un autre essai, les sulfures précipités, filtrés et lavés séparément, étaient séchés sous vide cathodique pendant trois heures et demie, en présence d'anhydride phosphorique, puis mélangés en proportion équimoléculaire dans l'eau, et homogénéisés par une agitation mécanique d'une durée de cinq minutes en atmosphère de gaz carbonique. Après une ébullition dans l'eau de 24 heures, le sulfure de cuivre n'est pas combiné au sulfure de fer, comme précédemment.

— Afin de vérifier les résultats précédents, nous avons opéré dans des conditions encore plus rigoureuses, en superposant les deux procédés de déshydratation : l'alcool et le vide ; cependant, lors de l'ébullition dans l'alcool, on pourrait objecter que la combinaison n'a pas lieu parce que la température atteinte n'est pas assez élevée (78°) ; aussi, avons-nous utilisé ici le toluène, qui bout à 115°. Les sulfures étaient donc précipités et lavés à l'alcool, comme dans le premier cas, puis broyés séparément sous l'alcool, dans un mortier. Après un lavage à l'éther, destiné à enlever les dernières traces d'eau adsorbée par l'alcool, ils étaient soumis à une dessication sous vide cathodique en présence d'anhydride phosphorique, puis finement broyés et mélangés en proportion calculée, dans le toluène pur. L'ébullition était précédée par une agitation de 2 heures au sein du toluène, pour assurer une homogénéisation parfaite. Après 20 heures d'ébullition dans le toluène, le produit donne, par analyse Roentgenographique, le spectre du sulfure de cuivre, ce qui établit nettement que la chalcopyrite n'a pu se former dans ces conditions. Ces différents essais sont résumés dans le tableau V.

Tableau V

Chalcopyrite

	Précipitation	Traitement effectué sur les sulfures séparés	Milieu d'ébullition	Résultats	
				Combinaison	Absence de combinaison
1	simultanée	—	eau	+	
		—	absence d'ébullition	+	
2	séparée	—	eau	+	
3	séparée	lavage à l'alcool	alcool absolu		+
4	séparée	vide cathodique	eau		+
5	séparée	lavage à l'alcool-éther, puis vide cathodique	toluène		+

4° Essai d'explication du mécanisme de la réaction.

En examinant les résultats précédents, il semble que l'on puisse énoncer la conclusion suivante : si, avant de les mettre en présence à 100°, on a eu soin de dessécher les sulfures de fer et de cuivre, ils ne sont plus capables de réagir pour donner la chalcopyrite. C'est le résultat auquel nous étions arrivé dans le cas des ferrites ; ce fait pouvait alors s'expliquer ainsi : les oxydes forment des hydrates bien définis et, de plus, adsorbent une quantité d'eau plus ou moins importante ; la liaison se ferait alors par l'intermédiaire de l'eau combinée ou adsorbée.

Dans le cas des sulfures, il semble difficile d'envisager de véritables hydrates, mais nous sommes conduit à conclure que des ions OH sont fixés à la surface des molécules par adsorption, et qu'ici encore se sont ces ions OH — ou ces molécules H^2O — qui favorisent la réaction de combinaison. On aurait pu supposer que la liaison se fait par l'intermédiaire d'ions SH — de fait, certains sulfures précipités sont des « sulfures acides » — mais cette manière de voir n'a pu être vérifiée par l'expérience. Nous avions tenté d'éliminer les ions SH, avant le mélange des sulfures, en les neutralisant par un lavage avec une solution de soude. Les diagrammes de rayons X obtenus ne sont caractéristiques ni de la chalcopyrite, ni du sulfure de cuivre, ni du sulfure de fer, certaines raies étant déplacées ; ils ne permettent pas de conclure par conséquent, étant donné que, d'une part, les raies sont assez floues, et que, d'autre part, les principales raies de la chalcopyrite rappellent par leur disposition celles du sulfure de cuivre.

Nous avons cherché accessoirement à préparer par la même méthode d'autres sulfures complexes : la miargyrite $Sb^2S^3Ag^2S$, et la berthiérite Sb^2S^3FeS ; dans les deux cas, nous n'avons pu mettre une combinaison en évidence, les corps obtenus étant amorphes aux rayons X. Par ailleurs, des essais effectués sur le mélange $PbS + Sb^2S^3$ pour former la zinkénite nous montrèrent que la réaction d'addition n'a pas lieu, le spectrogramme obtenu étant celui du sulfure de plomb. Ces résultats prouvent que le trisulfure d'antimoine, comme le sesquioxyde de fer, empêche les sulfures de fer et d'argent de cristalliser ; au contraire, il est incapable de maintenir le sulfure de plomb à l'état amorphe. Nous rapprocherons cette constatation de ce que nous avions observé pour les ferrites : l'hydrate de plomb ne peut pas être protégé par l'oxyde ferrique.

5° Application à la géologie.

Du point de vue purement géologique, il est intéressant de signaler ce procédé de synthèse de la chalcopyrite, qui ne nécessite pas des températures élevées. Etant donné la faculté que possède ce composé de se former en présence d'eau, à partir des sulfures simples, nous sommes conduit à supposer que des processus analogues sont responsables de la formation de certains de ses gisements. Rappelons que la chalcopyrite est l'un des minerais de cuivre les plus importants, et qu'elle se trouve dans de très nombreux gisements ; la métallogénie en est très variée, comparable à cet égard à celle du fer. Dans un grand nombre de cas, notamment, les gisements sont d'origine hydrothermale.

Citons rapidement ces principaux gisements :

a) Gisements épithermaux : Ashio (Japon). Omori (Japon).

b) Gisements mésothermaux : Chuquicamata (Chili), Potrérillos (Chili), Bor (Yougoslavie) et Kef-oum-Teboul (Algérie).

c) Gisements hypothermaux : Cobar (New South Wales), Akénobe (Japon), Teniente (Chili), et enfin en France même Laprugne (Allier).

Il est vraisemblable que dans ses gisements épithermaux, correspondant à une température variant de 50 à 200 degrés, la chalcopyrite puisse se former par réaction dans l'état solide, à partir des sulfures simples, en présence d'eau. On peut même concevoir qu'un mécanisme identique entrerait en jeu, à plus haute température et plus rapidement, les autres conditions étant égales par ailleurs. Ainsi, notre travail apporte une contribution à l'explication de la formation d'une partie de ces gisements.

Résumé.

Nous avons mis en évidence les possibilités de formation du chromite de nickel en présence d'eau à 100°, à partir des oxydes précipités, la préparation simultanée n'étant pas indispensable. Ces résultats sont similaires à ceux que nous avions énoncés au sujet du ferrite de nickel. Mais un fait nouveau est apparu au cours de cette étude : un simple vieillissement dans l'eau, à la température ordinaire, est capable de provo-

quer cette réaction entre phases solides. Nous avons, de plus, été mis en présence d'un intéressant exemple de colloïde protecteur minéral : le sesquioxyde de chrome précipité préserve les gels amorphes des oxydes de nickel, de zinc et de cuivre, plus efficacement encore que ne le fait le sesquioxyde de fer. Ce procédé, qui permet de maintenir jusqu'à 100°, à l'état extrêmement divisé, des oxydes qui, normalement, auraient tendance à avoir un grain plus gros, pourrait trouver des applications, en particulier dans la préparation des catalyseurs.

Par ailleurs, les réactions en milieu aqueux, à basse température, ne sont pas seulement possibles entre oxydes métalliques, mais, chose plus curieuse encore, entre sulfures : nous l'avons montré dans le cas de la chalcopyrite ; le fait, que la combinaison à l'état solide peut avoir lieu instantanément à la température ordinaire, semble montrer que l'affinité chimique existant entre les sulfures de fer et de cuivre divalents, serait même supérieure à celle qui existe entre les oxydes des mêmes métaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. Haussmann : *Gött. Gel. Nachr.*, 1852, p. 117 et l'Inst. 1853, p. 17.
2. Plattner : Mémoire de Fuchs, p. 62.
3. Daubrée : *C.R.*, **80**, p. 461.
4. de Senarmont : *C.R.*, **32**, p. 409 et *Ann. phys. et chimie*, **32**, 129, 1851.
5. H. Forestier et J. Longuet : Note déposée à l'Académie des Sciences en septembre 1942.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES VITESSES DE RÉACTION EN L'ABSENCE D'EAU, AU-DESSOUS DE LA TEMPÉRATURE DE RECRISTALLISATION

Dans les chapitres précédents, nous avons montré comment des réactions dans l'état solide peuvent avoir lieu, en présence d'eau, même à la température ordinaire. Ces résultats prouvaient donc la possibilité de faire réagir des solides entre eux, à des températures *anormalement* basses, — étant donné les idées admises — températures auxquelles la diffusion ne peut intervenir.

Il était donc tout indiqué de continuer à étudier les réactions en question, en l'absence d'eau, dans tout le domaine de températures où l'on considérait la réaction comme pratiquement impossible, faute de diffusion.

Ceci nous a incité à essayer de mettre également en évidence les rôles différents joués par la vitesse de réaction et la diffusion : les auteurs, qui ont cherché à dégager les principales lois de la cinétique de ces réactions, se sont principalement attachés à donner une expression mathématique de la diffusion, soit qu'ils l'aient plus ou moins identifiée avec la vitesse de réaction, soit qu'ils en aient saisi le caractère prédominant. Soit en effet la réaction :

$$A + B \longrightarrow C$$

dans laquelle les corps A, B et C sont solides. D'une série d'études effectuées sur des réactions de ce type, les auteurs ont conclu

que, dans tous les cas où la diffusion est trop faible — notamment si la température est relativement basse — la réaction n'aura pas lieu.

Cependant, nous avons pensé que cette manière de voir, fondée en première approximation, demandait à être vérifiée, si l'on voulait arriver à la certitude que le produit C ne peut pas se former, même en faible proportion. En effet, les moyens utilisés pour déceler les réactions entre solides (rayons X, pastilles colorées, conductibilité, etc.), ne permettent pas de révéler un composé nouveau à l'état de traces, ou d'affirmer qu'il ne s'est pas formé. Une partie du phénomène peut échapper dans ces conditions, et ceci uniquement à cause du manque de sensibilité des techniques que l'on a à sa disposition.

Mais supposons que, par un procédé quelconque, on puisse mettre en évidence des quantités très faibles (de l'ordre de 10^{-6} %) d'un composé : deux cas peuvent se produire : ou bien, dans certaines conditions, à une température très inférieure au point de fusion des corps en présence, la diffusion et la vitesse de réaction sont voisines de zéro : dans ce cas, les corps considérés ne réagiront pas, et les méthodes d'étude, même les plus sensibles, ne décèleront aucune combinaison ; ou bien la vitesse de réaction possède une valeur notable, malgré l'absence de diffusion. Dans ce dernier cas, deux possibilités se présentent : ou l'un des deux facteurs opposés l'emportera sur l'autre (et ce sera alors la diffusion nulle qui empêchera toute réaction), ou au contraire, du fait de la vitesse de réaction élevée, il pourra y avoir une réaction partielle, ou plus exactement un démarrage rapide de la réaction, qui sera ensuite arrêtée par l'absence de diffusion.

Pour résoudre ce problème, nous aurons besoin d'une méthode extrêmement sensible.

On pourrait, par exemple, songer à utiliser la méthode de l'« émanation » de Hahn [3], appliquée avec succès en particulier par Jagitsch [4]. Elle consiste à mélanger un sel radioactif à la préparation, et à mesurer, à l'aide d'un appareillage comprenant un électroscope, les variations du pouvoir d'émanation, variations qui correspondent à des modifications de la préparation étudiée. Mais cette méthode a l'inconvénient de pouvoir être appliquée seulement dans un nombre de cas restreints, à cause de la difficulté où l'on se trouve souvent d'interpréter les résultats ; elle est, de plus, délicate, et nécessite un appareillage compliqué.

Mais, pour le but que nous nous proposions, la méthode d'analyse magnétique présentait des avantages très marqués sur la précédente : si les composants A et B sont paramagnétiques ou diamagnétiques, et leur combinaison C ferromagnétique, l'intensité d'aimantation acquise dans un champ magnétique par le mélange des trois corps permettra d'évaluer directement la proportion de corps C formé. Or, les mesures magnétiques peuvent être faites avec une sensibilité et une précision très grandes ; en outre, l'étude magnétique met en évidence une propriété intrinsèque du corps formé, tandis que la méthode de l'émanation repose seulement sur la variation d'une propriété.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude des vitesses de réaction entre le sesquioxyde de fer et divers monoxydes métalliques, susceptibles de former des ferrites ferromagnétiques. Cette étude a été faite à des températures auxquelles on a coutume de considérer que les oxydes ne peuvent pas réagir, la diffusion étant pratiquement inexistante.

Trois séries d'expériences similaires ont été effectuées sur les ferrites de nickel, de plomb et de magnésium. Nous avons été guidé dans ce choix par le fait que le ferrite de nickel s'était montré particulièrement apte à se combiner à basse température, et que, d'autre part, les oxydes de plomb et de magnésium, ayant des points de fusion très différents, pourraient se comporter de manières très diverses. En outre, avec ces trois corps, nous avions des exemples de ferrites fortement ou faiblement magnétiques, de structure cubique ou hexagonale compacte, en un mot les types les plus divers de ferrites.

1° Mode de préparation et recuit.

Il s'agit ici de déceler un ferrite à l'état de traces ; on aura donc avantage à favoriser la réaction en assurant la formation de grains très fins et d'un contact aussi intime que possible entre les particules ; il est donc logique de nous adresser à la précipitation simultanée des deux oxydes. La réactivité sera augmentée, d'une part, du fait de l'imperfection des réseaux cristallins provenant du mode de préparation (voir chap. V) et, d'autre part, de la très grande surface.

La coprécipitation avait lieu, comme nous l'avons indiqué antérieurement, à partir des solutions des chlorures ou des

nitrates, et à l'aide d'une solution de soude ou d'ammoniaque, suivant les cas. Après filtration et lavage, les précipités étaient desséchés sous vide en présence de chlorure de calcium puis d'anhydride phosphorique, et enfin soumis pendant une heure à une température croissant jusqu'à 100°, sous le vide cathodique fourni par une pompe à vapeur de mercure. Nous avons effectué notre étude dans des zones de température s'étendant entre 100° et 400° pour le ferrite de nickel, entre 200° et 500° pour celui de magnésium, et entre 100° et 400° pour celui de plomb. Les premières expériences nous ayant montré que, dans certains cas, la réaction pouvait être très rapide, il était utile d'effectuer des recuits de très courte durée, de l'ordre de une minute et même de 30 secondes. Il fallait donc porter le produit le plus rapidement possible à la température désirée. Deux solutions pouvaient être envisagées : dans la première, le récipient devant contenir le corps (creuset ou capsule), est porté d'avance à la température voulue, ce qui diminue considérablement l'inertie thermique du système : après quelques essais dans cette voie, nous avons abandonné cette méthode, car le produit projeté dans le creuset chauffé n'était pas réparti régulièrement, et la température n'était pas uniforme. Il était donc préférable d'utiliser un creuset très conducteur de la chaleur, et de répartir le corps en une couche aussi mince et uniforme que possible. Il convenait de choisir un métal ne s'oxydant ni ne s'altérant aux températures considérées. Le cuivre était donc à rejeter pour cette dernière raison. Nous avons fait des essais avec un creuset en aluminium, mais le manque de dureté de ce métal obligeait à utiliser des parois assez épaisses, ce qui augmentait la masse calorifique de façon inadmissible pour ce genre d'expérience. Les meilleurs résultats nous ont été donnés par le platine, en feuille mince (0,2 mm d'épaisseur), et c'est ce métal que nous avons choisi pour tous nos recuits.

En tenant compte de ces essais préliminaires, la technique adoptée a été la suivante : le mélange pulvérulent des oxydes était uniformisé en une couche de 3 10 à 5 10 de millimètre d'épaisseur dans une capsule de platine à fond plat et à parois cylindriques, à l'aide d'un vase en ferre ayant exactement le diamètre intérieur de la capsule. Celle-ci était ensuite fixée à une longue tige en molybdène, qui permettait de l'introduire dans un four vertical, préalablement porté à une température supérieure à celle du recuit. Nous avons utilisé à cet effet un

four à réglage automatique par fil dilatable, modèle P. Chevenard. La température était mesurée par un couple thermoélectrique en platine — platine rhodié, relié à un millivoltmètre très sensible qui permettait de connaître la température au degré près. Le temps nécessaire à la mise en température, ainsi que la durée des recuits, étaient chronométrés. A la fin des recuits, la capsule était vivement retirée du four, et trempée dans l'eau à 15°, pour assurer un refroidissement rapide.

2° Mesures magnétiques.

Après chaque recuit, le mélange des oxydes était pesé, puis on mesurait son intensité d'aimantation à l'aide de l'appareil thermomagnétique, utilisé à la température ordinaire et fonctionnant ainsi comme une simple balance magnétique du Curie-Chéneveau ; le pendule trifilaire était réglé de façon à obtenir une sensibilité élevée, très supérieure à celle que nous avions utilisée dans les chapitres I et II : 1 gramme de sesquioxyde de fer, dont la susceptibilité magnétique est :

$$\chi = 0{,}003.10^{-2} \text{ cgs}$$

donnait une déviation de 20 mm pour le champ utilisé. Les susceptibilités des corps étudiés lui sont comparées dans le tableau VI ; on voit que les ferrites pourront être décelés à l'état de traces, puisque leur susceptibilité est 400 fois plus grande pour le ferrite de plomb, 18.000 fois pour le ferrite de magnésium et 26.000 pour celui de nickel.

Tableau VI

Susceptibilités magnétiques

	Susceptibilité χ (Unités c.g.s.)
Fe^2O^3	$0{,}003.10^{-2}$
Fe^2O^3 PbO.....	$1{,}2.10^{-2}$
Fe^2O^3 NiO.....	78.10^{-2}
Fe^2O^3 MgO....	54.10^{-2}

3° Résultats : courbes isothermes (4).

Les recuits étaient de 30 secondes, 1 minute, 5 minutes, 30 minutes et, s'il y avait lieu, 2 h. 30.

Afin de pouvoir comparer directement entre eux les différents corps étudiés, nous avons calculé la masse de ferrite formée, correspondant à chacune des valeurs des déviations du spot lumineux. Dans ce but, l'appareil thermomagnétique était étalonné à l'aide du sesquioxyde de fer, recuit à 900° pendant deux heures dans un courant d'oxygène, qui donnait une déviation d de 20 mm par gramme, pour un champ correspondant à un courant de 15 ampères dans l'électroaimant. En reportant cette valeur dans la formule :

$$f = m\chi H \frac{dH}{dx}$$

donnant la force à laquelle est soumis le corps étudié en fonction du champ H et de la susceptibilité χ, on obtient :

$$f = Kd = 1.0{,}003.10^{-2} H \frac{dH}{dx} = 20K$$

on obtient la valeur de $H \frac{dH}{dx}$:

$$H \frac{dH}{dx} = K.\ 6{,}78{,}10^{5} \qquad K = \text{cte}$$

On peut en déduire la masse m de ferrite dormée. Nous avons ainsi obtenu les expressions suivantes, dans lesquelles d représente les déviations du spot lumineux correspondant à 1 g. de mélange :

pour Fe^2O^3NiO $\quad m = 0{,}189.10^{-5}\ d$

Fe^2O^3PbO $\quad m = 12{,}3.\ 10^{-5}\ d$ $\quad$ d exprimé en mm

Fe^2O^3MgO $\quad m = 0{,}273.10^{-5}\ d$

Ceci nous a permis de tracer les courbes isothermes donnant le pourcentage de produit combiné en fonction du temps. (Fig. 14 et 15).

a) *Ferrite de nickel.*

Nous avons établi les isothermes de 150°, 200°, 300° et 400°. A 150°, aucune réaction n'a lieu, c'est-à-dire que l'on ne constate aucune augmentation de l'aimantation du produit ; on peut donc considérer qu'à cette température, la vitesse de réaction, comme la diffusion, est pratiquement nulle, du moins pour les durées de recuit qui nous intéressent, durées inférieures ou égales à 30 minutes.

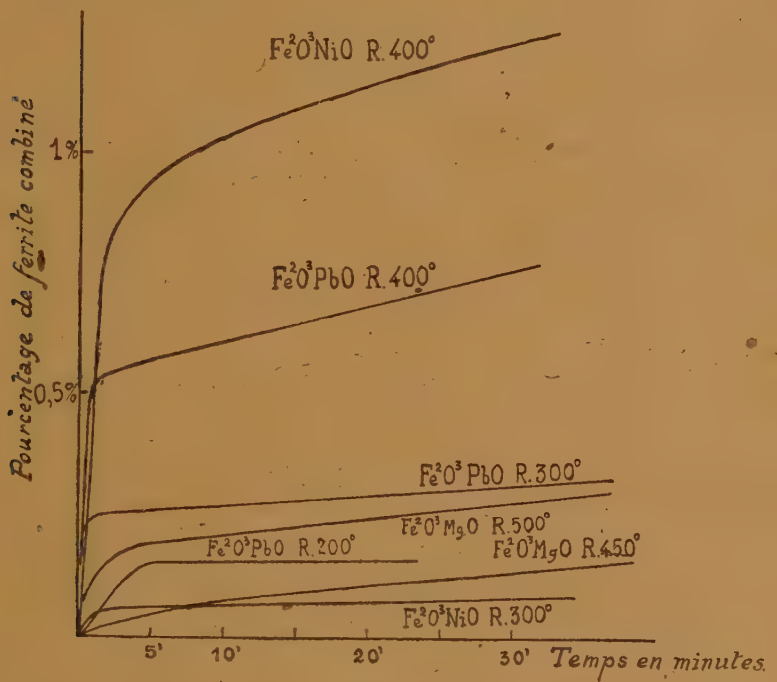

Fig. 14.

A 200°, au contraire, si l'on effectue les mesures avec un champ suffisamment élevé, on commence à déceler une légère augmentation de l'aimantation, pour des durées de recuit de 30 secondes et 1 minute ; cette croissance se ralentit pour 5 minutes, et davantage encore pour 30 minutes.

La température de recuit continuant à croître, on obtient à 300° un isotherme rappelant un peu par son allure celui de 200°, mais la première partie de la courbe est beaucoup plus redressée, ce qui correspond à un démarrage plus rapide de

la réaction ; pour des recuits plus longs, à la différence de ce que l'on constate à 200°, la courbe fait un angle avec l'horizontale.

Enfin, à 400°, nous retrouvons la même montée extrêmement brusque de l'aimantation pour les courts recuits, puis, après un changement de direction très net de la courbe, une partie régulièrement ascendante.

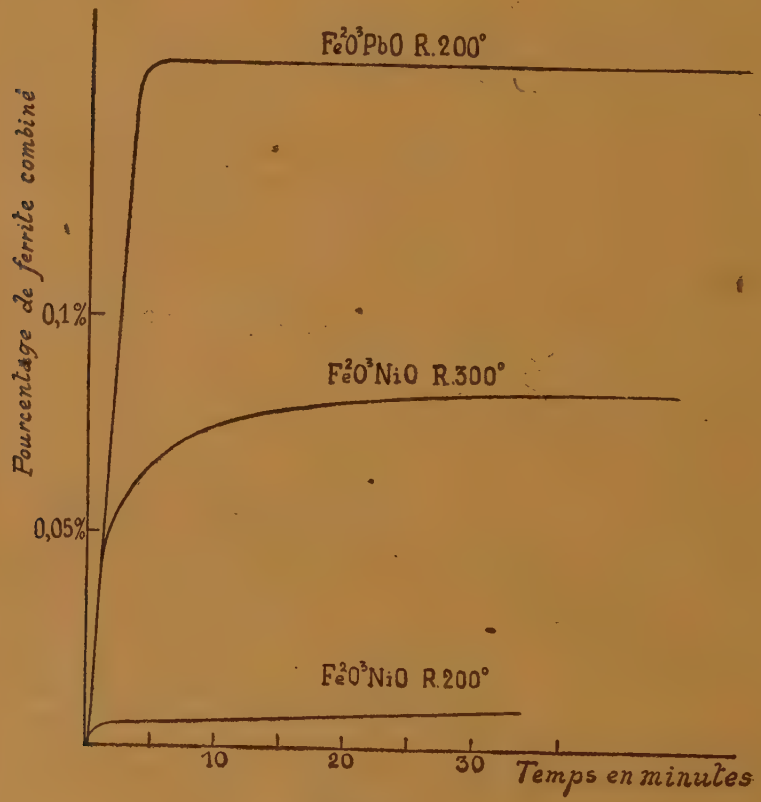

Fig. 15.

L'ensemble de ces isothermes peut être interprété de la façon suivante : tandis qu'à 150° les oxydes en présence ne réagissent pas l'un sur l'autre, dès 200°, la vitesse de réaction commence à prendre une valeur déjà notable ; mais à cette température, la diffusion étant encore insignifiante, la réaction s'arrête presque aussitôt.

Nous pouvons nous représenter ce phénomène d'une manière concrète : soit deux grains voisins d'oxydes de fer et d'oxyde de nickel, dont les réseaux auront un certain nombre de points de contact ; si la vitesse de réaction entre ces deux corps est différente de zéro, il se formera une couche du composé Fe^2O^3NiO à l'endroit même de la surface de contact, couche extrêmement mince tout d'abord, et qui ne pourra se développer que s'il y a possibilité de diffusion à travers le nouveau composé. Dans le cas contraire, où la diffusion est nulle, la pellicule de ferrite se comportera comme une paroi imperméable, ce qui empêchera toute réaction ultérieure, quelle que soit par ailleurs la grandeur de la vitesse de réaction. Cette interprétation semble rendre parfaitement compte de l'allure de l'isotherme de 300°, qui est très caractéristique : la vitesse de réaction s'est accrue, tandis que la diffusion est encore très faible. Si l'on continue à faire croître la température, à 400°, le démarrage de la réaction est encore plus rapide, mais ici nous sommes en présence des deux facteurs superposés : la diffusion commence à prendre également une valeur notable ; aussi la quantité de ferrite formé croit-elle d'une manière appréciable pour des durées de recuit de 30 minutes et de 2 h. 30.

On peut considérer que, pour la première partie de la courbe (durées de recuit inférieures à 5 minutes), la vitesse de réaction seule entre en jeu : en effet, la diffusion est un phénomène relativement lent ; il semblerait difficile que, pendant des temps de l'ordre de grandeur de la minute, elle puisse intervenir d'une manière notable.

Nous pensons donc avoir réussi à isoler qualitativement, et même quantitativement en première approximation, les deux facteurs déterminants des réactions entre solides : vitesse de réaction et vitesse de diffusion.

b) *Ferrite de magnésium.*

Nous ne donnerons pas les isothermes correspondant aux températures inférieures à 300° ; en effet, à 300°, on ne constate encore aucune augmentation de l'aimantation : la courbe est une droite horizontale. L'isotherme de 400° montre un accroissement assez régulier des ordonnées, plus accentué cependant au départ. A 450°, on commence à retrouver l'allure des courbes données par le ferrite de nickel, mais le changement de direction est sensiblement plus étalé, donc moins caractéristique. A 500° enfin, l'isotherme, après une montée très rapide, s'incurve

nettement vers l'axe des abscisses, et, à partir de ce moment, l'aimantation croît régulièrement.

De l'observation de ces courbes, nous avons tiré la conclusion suivante : jusqu'aux environs de 450°, la vitesse de réaction est extrêmement faible. Il y a cependant un très léger début de formation à 400°, et la vitesse de diffusion commençant à prendre une valeur décelable à cette température, la réaction, si faible soit-elle, pourrait continuer à se propager dans la masse des grains. Si l'on se place à 450° ou 500°, la vitesse de réaction est devenue appréciable, et la diffusion a augmenté : après un démarrage très rapide de la réaction, celle-ci prend sa « vitesse de régime », qui est conditionnée par la diffusion.

La séparation entre le domaine de la réaction chimique pure et celui de la diffusion est moins nette que dans le cas du ferrite de nickel ; en raison des températures plus élevées que nous avons considérées ici, il y a, dans une certaine mesure, superposition entre les deux processus, même pour les faibles durées de recuit : ceci est illustré par le changement de direction assez lent que présentent les isothermes.

c) *Ferrite de plomb.*

Le ferrite de plomb ayant, d'une part, une masse spécifique sensiblement plus élevée que celle des autres ferrites, et d'autre part une suceptibilité magnétique très inférieure, nous avons été contraint d'augmenter la masse du corps étudié, ainsi que le champ magnétique. Cependant, afin de permettre des comparaisons directes entre les isothermes des divers ferrites, les aimantations ont été rapportées, comme dans les cas précédents, à 1 g. d'oxydes, et à un champ correspondant à 15 ampères.

Le ferrite de plomb nous a donné des isothermes dont l'évolution en fonction de la température est voisine de celle que nous avions constatée pour le ferrite de nickel : alors qu'à 150°, on obtient une droite horizontale, dès 200° l'aimantation croît faiblement pour les recuits de courte durée, puis se stabilise quand la durée augmente. A 300°, la croissance rapide et la stabilisation sont plus nettes ; enfin, à 400°, après une montée très rapide, la courbe change de direction et présente une pente peu accentuée.

L'interprétation est ici la même que celle que nous avons donnée pour le ferrite de nickel ; entre 200° et 300°, seule la vitesse de réaction intervient, et la réaction ne peut se pour-

suivre à travers la pellicule de ferrite formée, tandis qu'à 400° les oxydes peuvent commencer à diffuser à travers le ferrite, et la combinaison, bien que très ralentie, pourra cependant progresser.

Il convient de souligner le fait que les changements de direction des courbes sont encore plus marqués que pour le ferrite de nickel, montrant ainsi que la réaction s'arrête brusquement, littéralement bloquée par la pellicule de composé formé. La réaction chimique proprement dite, et la diffusion, sont donc isolées d'une manière particulièrement nette.

Si nous comparons les trois ferrites entre eux, nous constatons des différences, malgré la similitude générale dans la forme des isothermes. Ainsi, par exemple, les trois courbes du ferrite de plomb (200°, 300° et 400°), sont beaucoup plus rapprochées les unes des autres que les isothermes correspondants du ferrite de nickel ou du ferrite de magnésium, ce qui semble indiquer que la vitesse de réaction possède un coefficient de température moins élevé pour le ferrite de plomb que pour les autres ferrites.

Afin de mieux mettre en évidence les différents points qui séparent les ferrites les uns des autres, nous avons comparé entre elles les vitesses de réaction, et les vitesses de diffusion.

4° Etude des vitesses de réaction.

Pour chaque isotherme, nous avons tracé les courbes de variation, en fonction du temps, de la vitesse de réaction, donnée par le coefficient angulaire de la tangente aux différents points (fig. 16). Les courbes correspondant aux isothermes de 200° pour le nickel, et de 400° pour le magnésium, ne peuvent figurer à la même échelle, les vitesses étant trop faibles à ces températures.

L'examen des isothermes de la fig. 14 montre que la première partie des courbes se confond pratiquement avec une droite, aux erreurs d'expériences près. Nous admettrons donc que l'on peut donner l'expression suivante pour la masse m de produit combiné pour 1 g. de mélange :

$$m = at$$

t désignant le temps et a une constante dépendant de la température. La vitesse de réaction correspondant à cette période, que nous appellerons vitesse initiale, sera alors :

$$v = \frac{dm}{dt} = f(t) = a = cte.$$

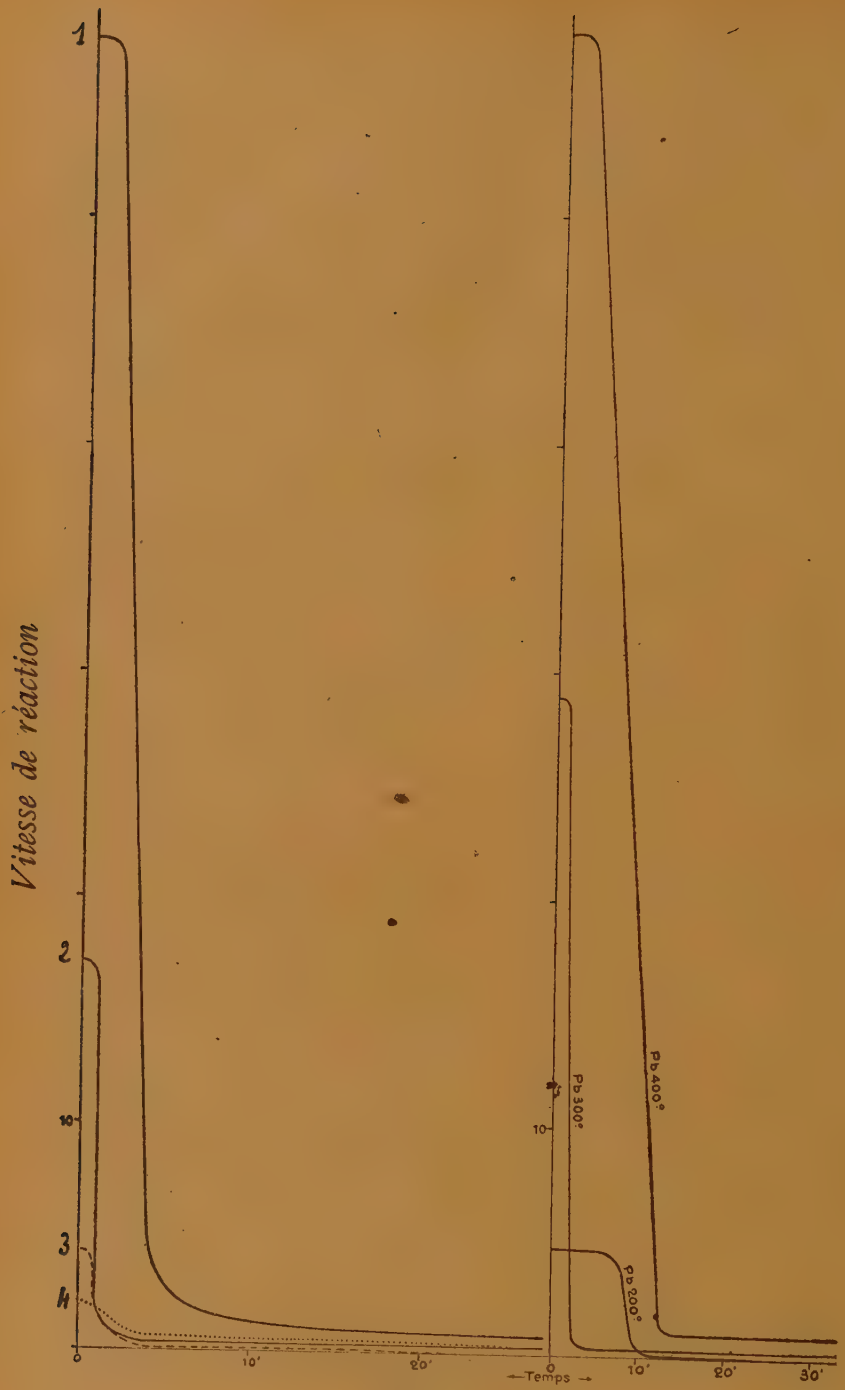

Fig. 16.

1. — Fe^2O^3NiO R. 400°
2. — Fe^2O^3MgO R. 500°
3. — Fe^2O^3NiO R. 300°
4. — Fe^2O^3MgO R. 450°

Ce résultat ressort également de l'observation de la fig. 16 : au début de la réaction, la courbe représentative de la vitesse est horizontale. Puis elle subit une chute brusque pour se stabiliser à une valeur très faible ou nulle, suivant les cas.

Par ailleurs, nous avons également établi, pour chaque ferrite, les courbes donnant la variation de la vitesse initiale, en fonction de la température :

$$v = \frac{dm}{dt} = f(\theta) \qquad \text{(fig. 17)}$$

Ces courbes nous ont permis de faire les remarques suivantes : la vitesse initiale est, aux basses températures, sensiblement plus élevée pour le ferrite de plomb que pour celui de nickel ou de magnésium ; mais, pour une certaine température (un peu supérieure à 400° pour le nickel) elle devient égale à celle des autres ferrites.

Nous constatons, par ailleurs, que au-dessous de 200°, la vitesse varie linéairement avec la température dans le cas du ferrite de plomb ; par contre, dans le cas des deux autres ferrites, la courbe a une allure exponentielle : il y a donc là une différence très nette, qui mérite d'être soulignée.

5° Interprétation.

Les diverses particularités des courbes que nous venons d'examiner demandaient à être interprétées. Pour chaque ferrite, nous distinguerons, afin de caractériser l'évolution de la réaction, quatre points qui, s'ils ne sont pas absolument indépendants, ne subissent cependant pas toujours des variations concomittantes ; ce sont : la température de début de réaction, la vitesse initiale de réaction, la variation de cette vitesse avec la température, et enfin le pourcentage de ferrite combiné par réaction chimique pure, avant l'intervention du phénomène de diffusion.

a) Une question se posait tout d'abord : pourquoi le ferrite de magnésium exige-t-il une température plus élevée pour se former ? Ce fait nous paraît devoir être attribué au point de fusion élevé de la magnésie. Au sujet des réactions en présence d'eau (chap. II), nous avions déjà supposé que le caractère réfractaire de la magnésie rendait impossible, la combinaison du ferrite à 100° ; nous pouvons rapprocher l'un de l'autre ces deux résultats concordants.

Toutefois, les températures de début de réaction semblent voisines de 175° ou 200° pour le ferrite de plomb comme pour celui de nickel ; or, si l'on veut généraliser ce principe, suivant

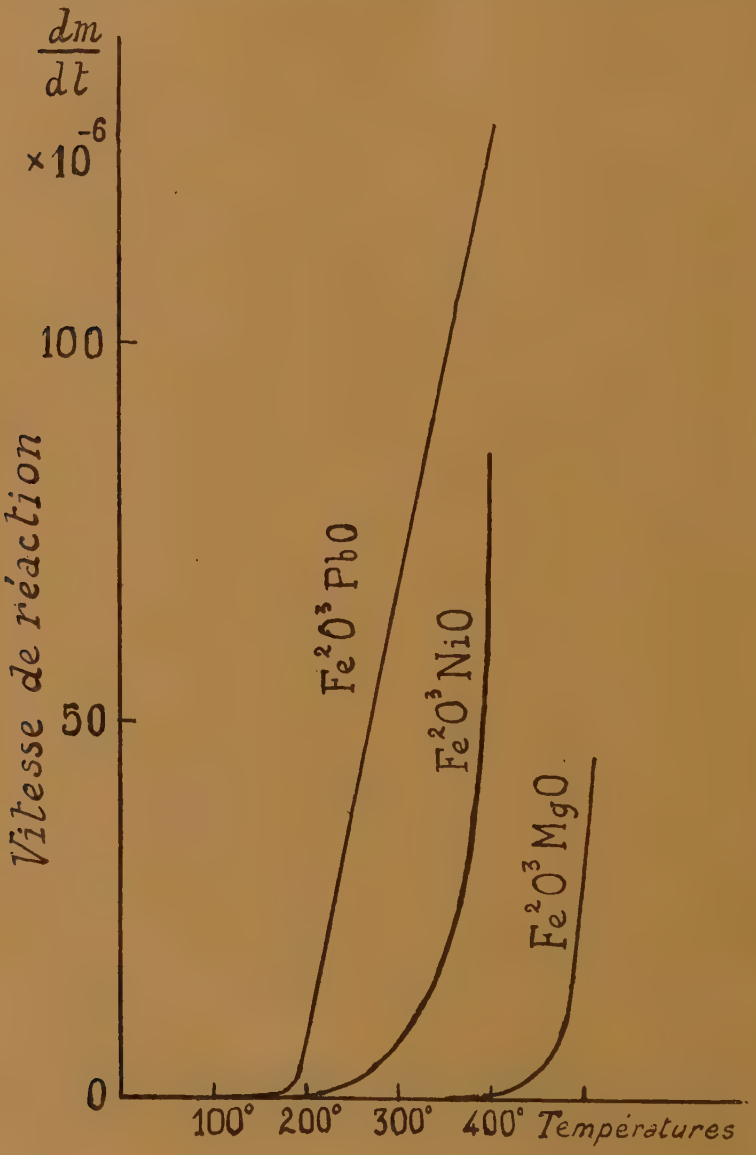

Fig. 17.

lequel des corps solides seraient capables de réagir à des températures d'autant plus basses que leurs points de fusion sont eux-mêmes moins élevés, on devrait s'attendre à ce que la réaction de formation du ferrite de plomb débute plus tôt que celle du ferrite de nickel. Mais d'autres facteurs sont susceptibles d'intervenir, tels le degré de cristallisation : or, l'oxyde PbO a, comme tous les composés du plomb (sulfates, sulfures, halogénures), une tendance marquée à cristalliser à basse température, ce qui peut être suffisant pour diminuer sa réactivité.

b) Le second point, qui est étroitement lié au premier, est déterminé par les mêmes facteurs : en effet, la vitesse de réaction est d'autant plus grande que l'agitation thermique est plus élevée, donc, que l'on se trouve plus près du point de fusion. Cette manière de voir se trouve en accord avec nos expériences effectuées entre 200° et 400° ; en effet (fig. 17), nous avons observé une vitesse initiale plus élevée dans le cas du ferrite de plomb que dans celui du ferrite de nickel, et, a fortiori, du ferrite de magnésium ; or, l'oxyde de plomb possède le point de fusion le plus bas.

c) Mais, si l'on fait croître la température de recuit, la vitesse initiale correspondant au nickel se rapproche de celle qui est relative au plomb, jusqu'à lui devenir égale, pour la dépasser ensuite. Les considérations précédentes ne suffisent pas à rendre compte de ce résultat, et la variation de la vitesse initiale de réaction, différente lorsque l'on passe d'un ferrite à un autre, demandait à être examinée de plus près : il est nécessaire pour cela de revenir à la représentation que nous avions donnée de l'évolution de la réaction : la combinaison forme, tout d'abord, une couche monomoléculaire intercalée entre les deux composants, couche discontinue dont la structure est encore très imparfaite et présente des lacunes.

A 300° par exemple, il semble que la diffusion soit encore trop faible pour pouvoir intervenir d'une manière notable pendant quelques minutes : seules les lacunes du réseau permettraient à l'échange entre les oxydes de se poursuivre pendant des durées aussi courtes ; or, l'ion Pb^{++} ayant un diamètre beaucoup plus grand (1Å,34) que les ions Ni^{++} et Mg^{++} (0Å,78), on conçoit que le cheminement du plomb soit sensiblement plus difficile que celui du nickel et du magnésium : la réaction serait donc arrêtée plus tôt.

Nous avons pensé que la différence existant entre les structures cristallines des corps qui résultent de la réaction pouvait également intervenir dans une certaine mesure : en effet, les ferrites de nickel et de magnésium sont des spinelles cubiques, type diamant, tandis que le ferrite de plomb est hexagonal compact. Or, ce dernier arrangement des atomes est trois fois plus compact que le précédent : chaque atome est entouré de douze voisins, au lieu de quatre. Il paraît alors logique de considérer que cette traversée de la couche de ferrite se fera beaucoup plus facilement à travers un réseau naissant assez lâche, tel celui des spinelles, que ce ne serait le cas à travers un édifice aussi serré que le réseau hexagonal compact.

A mesure que la température s'élève, la surface de la couche de composé augmente, recouvrant de proche en proche toutes les zones de contact ; en même temps l'épaisseur de cette couche s'accroît ; les ébauches d'édifices cristallins formés les premiers, tendent par ailleurs à s'organiser, donc à opposer un obstacle à la propagation de la réaction. Cet effet sera plus

Tableau VII

Isothermes ⟶	200°	300°	400°	450°	500°
Fe^2O^3 MgO....	—	—	—	0,9°/₀₀	1,8°/₀₀
Fe^2O^3 NiO.....	0,05°/₀₀	0,5°/₀₀	11°/₀₀		
Fe^2O^3 PbO.....	1°/₀₀	2,5°/₀₀	5,5°/₀₀		

marqué pour un réseau hexagonal compact que pour un réseau plus lâche, comme celui des spinelles.

d) Enfin, il y a lieu de comparer, pour les différents ferrites et les différentes températures de recuit, le pourcentage de produit combiné par réaction pure, avant intervention du phénomène de diffusion. Les valeurs observées sont, d'une part, groupées dans le tableau VII, et d'autre part nous les avons reportées sur les courbes de la fig. 18 : on constate que, à température égale, la masse de ferrite combiné est plus grande dans le cas du plomb que dans celui du nickel, lorsque l'on se

place à basse température (au-dessous de 400°) ; puis cet ordre est inversé au-dessus de 400°. Ce fait, qui est lié à la variation de la vitesse initiale en fonction de la température, doit être

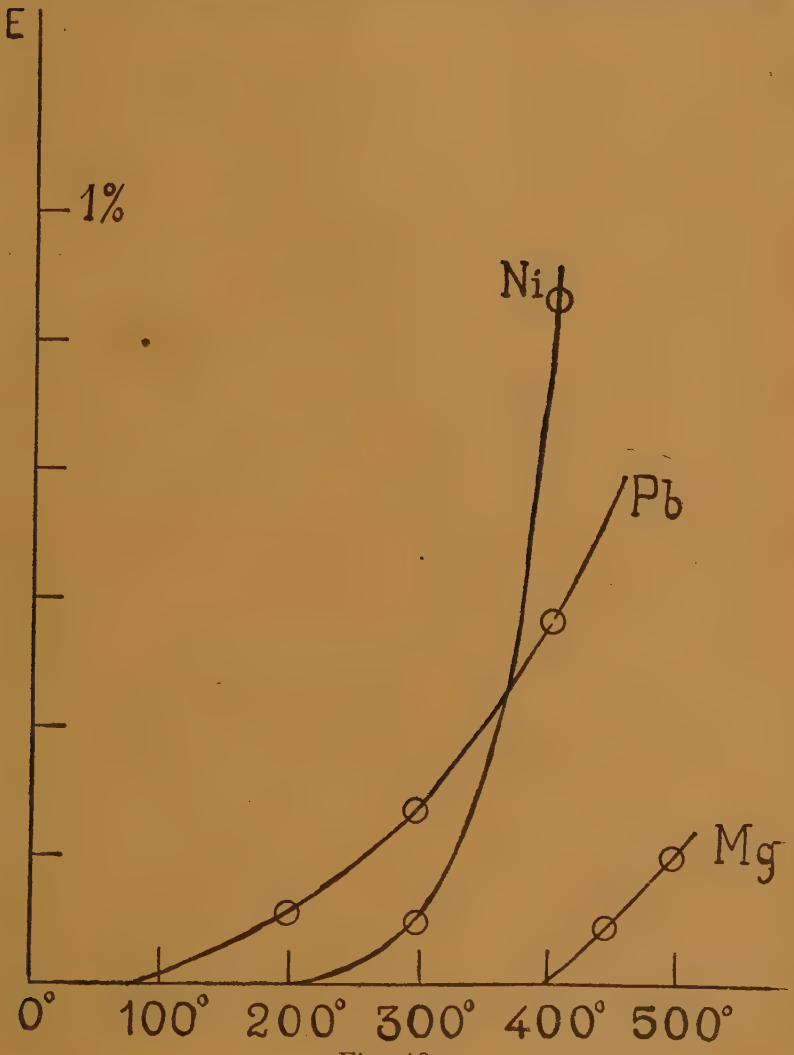

Fig. 18.

attribué comme lui aux compacités différentes des structures cristallines. Il y a lieu de remarquer que les calculs de pourcentage ont été faits plutôt dans le but de comparer entre eux

les chiffres obtenus, que de connaître leur valeur absolue. La susceptibilité magnétique de corps dont la structure est encore imparfaite, peut, en effet, être différente de celle que l'on a observée sur des corps bien cristallisés. La question a été étudiée par différents auteurs, mais ne semble pas avoir été résolue d'une manière définitive, les uns considérant que la susceptibilité serait plus faible pour les corps mal organisés, les autres au contraire, pensant qu'il y aurait en quelque sorte une exaltation du magnétisme (Klemm [3]).

On pourrait être tenté d'évaluer l'épaisseur de la pellicule de composé ; par un calcul très approximatif, dans lequel nous avons supposé le diamètre moyen des grains d'oxyde égal à 0μ,5 (diamètre que l'on peut déduire d'une manière approchée de la largeur des raies des diagrammes de Debye-Sherrer), nous sommes arrivé à une valeur de 8Å environ pour 1% de ferrite formé, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la maille. Ce chiffre n'est d'ailleurs donné qu'à titre d'indication, et correspondrait à une couche de réaction continue et uniforme ; ceci ne constitue probablement qu'une représentation assez grossière de la réalité, car, nous venons de le voir, la pellicule est très probablement discontinue.

7° Vitesses de diffusion.

Nous pouvons considérer que la pente de la partie rectiligne des courbes donnant la variation du pourcentage de ferrite combiné en fonction du temps (fig. 14), permet de comparer entre elles les vitesses de diffusion relatives aux divers isothermes. Si nous rangeons les vitesses de diffusion — ou les pentes des courbes — dans l'ordre décroissant, nous obtenons la classification suivante (l'indice désigne la température de l'isotherme considéré) :

$$Pb_{400}\ Ni_{400}\ Mg_{500}\ Pb_{300}\ Mg_{450}\ Ni_{300}\ Mg_{400}\ Pb_{200}\ Ni_{200}$$

Nous remarquons que, pour chacune des différentes températures considérées, la diffusion pour les ferrites de nickel et de plomb est voisine, avec une valeur un peu supérieure pour le second, le ferrite de magnésium présentant le phénomène de diffusion à un degré toujours très inférieur. Nous retrouvons ici, par conséquent, une confirmation de la règle qualitative de Tammann.

Résumé.

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de réaction entre oxydes métalliques, en l'absence d'eau, à des températures relativement basses et très éloignées des points de fusion. Cette étude a prouvé que la vitesse de ces réactions est *considérablement plus grande* qu'on ne pouvait le supposer a priori ; mais ses effets sont rapidement masqués, par l'absence de diffusion. Que l'accroissement de l'épaisseur de la couche du composé formé résulte d'une élévation de température, ou d'une augmentation de la durée de recuit, cet accroissement limite la réaction, et ceci d'autant plus efficacement que la structure cristalline du nouveau réseau sera plus compacte ou que les atomes réagissants seront plus gros. En résumé, la vitesse de réaction tend vers zéro, dès que le composé formé est susceptible de jouer le rôle d'une barrière entre les atomes réagissants, l'amplitude des déplacements de ces atomes étant trop faible pour permettre une interpénétration de leurs champs d'action, à la température considérée.

BIBLIOGRAPHIE

1. O. Hahn et V. Senftner : *Z. phys. Chem.*, 170, 191, 1934.
2. R. Jagitsch : *Monatshefte*, 68, 1, 1936 et 68, 101, 1936.
3. W. Klemm : *loc. cit.* Chap. I, n° 8.
4. J. Longuet et H. Forestier. Note déposée à l'Académie des Sciences, en mars 1942.

CHAPITRE V

VUE D'ENSEMBLE SUR LES PRINCIPALES THEORIES ACTUELLES CONCERNANT LES REACTIONS DANS L'ETAT SOLIDE

Il nous paraît utile de rapprocher nos résultats des principales conceptions actuelles sur les réactions dans l'état solide, celles-ci étant envisagées en particulier à la lumière des données modernes sur la constitution même du corps solide. Nous allons rappeler l'essentiel de ces conceptions.

I. Le phénomène de diffusion.

L'étude de l'état solide est dominée par le phénomène de diffusion, qui consiste, dans sa manifestation la plus simple, en un cheminement des atomes à l'intérieur d'un domaine solide, sans qu'il y ait intervention d'aucune phase liquide ou gazeuse. On a été amené à distinguer deux catégories de diffusion, suivant le nombre d'espèces d'atomes qui y prennent part, et suivant le résultat final : la diffusion homogène ou self-diffusion, et la diffusion hétérogène.

1° *La self-diffusion* est la diffusion qui peut avoir lieu dans une matière constituée par un corps pur seulement ; elle est relativement délicate à étudier, à cause de la difficulté où l'on se trouve de repérer les déplacements d'un atome parmi d'autres atomes identiques.

La self-diffusion étant en relation directe avec la mobilité des atomes, est soumise à la règle empirique de Tammann [1],

reliant la température de recristallisation commençante (qui coïncide avec la température d'agglomération des grains, ou frittage) à la température de fusion.

$$\theta = kT \quad (I)$$

pour les métaux $k = 0{,}33$ et pour les sels $k = 0{,}57$.

La self-diffusion sera d'autant plus intense que la température sera moins éloignée du point de fusion. Cette règle, d'ailleurs, ne s'applique pas uniquement à la self-diffusion : elle est vérifiée pour tous les échanges dans l'état solide ; nous en avons signalé plusieurs exemples d'application au cours de notre étude, aussi bien dans le cas des réactions en présence d'eau, que dans celui des réactions à sec.

2° *Diffusion hétérogène.* — La self-diffusion idéale n'existe que dans une matière constituée d'un seul corps. Lorsqu'un atome d'un autre type veut entrer dans le réseau de ce corps, il apporte une perturbation d'autant plus forte qu'il est plus gros ou plus petit ; cette perturbation modifie la self-diffusion, et on constate généralement qu'elle favorise la diffusibilité.

La diffusion par substitution est le processus de diffusion hétérogène que l'on rencontre le plus fréquemment, et qui peut donner lieu, suivant les cas, soit à la formation d'une solution solide, soit à une véritable réaction chimique aboutissant à un composé nouveau.

Dans le premier cas, les constantes de diffusion ont été calculées, surtout pour les métaux, par Braune [2], von Hevesy et Seith [3], et également pour les sels métalliques (Tubandt, Reinhold et Jost [4]). Il en résulte que la diffusion est d'autant plus élevée que la grandeur, la charge et la répartition des ions en présence sont plus différents. Corrélativement, plus la solubilité d'un corps dans l'autre s'élève, plus la vitesse de diffusion diminue.

Lorsqu'il y a possibilité de combinaison chimique entre les deux corps diffusant, on constate une accélération des échanges, et ceci d'autant plus que l'affinité est plus grande, donc que le dégagement de chaleur de la réaction est lui-même plus grand. On peut alors se placer à une température moins élevée que dans le cas de la seule solution solide (Tubandt et Reinhold [5]). Du fait de l'affinité chimique existant entre les éléments ou les ions en présence, une amplitude d'oscillation plus petite que celle de la self-diffusion normale suffira pour qu'ils puissent

gagner leurs places. C'est dans cette catégorie que se range l'ensemble de notre étude.

II. Etude du mécanisme et de la cinétique des réactions.

L'un des premiers, von Hevesy ([6]), s'efforça de donner une expression mathématique de la variation de la constante de diffusion avec la température, et proposa la formule suivante :

$$D = e^{-a+bT} \quad (II)$$

a et b étant des constantes.

Braune ([7]) améliora cette formule :

$$D = Ce^{-\frac{E}{RT}} \quad (III)$$

c étant une constante et E l'énergie correspondant à l'amplitude du déplacement d'une particule. D est proportionnel à la quantité de particules solides substituées dans l'unité de temps.

Les travaux les plus récents et les plus importants sur la cinétique des réactions dans l'état solide, ont été effectués par Fischbeck et surtout par Jander ([8]). Ce dernier, reprenant une étude de Tammann sur la vitesse de réaction entre deux oxydes, a montré qu'il était nécessaire d'approfondir d'abord le mécanisme de ces réactions. En s'appuyant principalement sur les phénomènes de diffusion, qu'il suppose prédominants, il établit la loi :

$$y^2 = 2kt + cte \quad (IV)$$

y étant l'épaisseur du produit de la réaction, et t le temps, la valeur de la constante k étant déterminée par les conditions de diffusion dans la couche de réaction ; on peut la relier à la constante de diffusion D par la relation :

$$k = Dc \quad (V)$$

si on désigne par c la concentration du composant diffusant à travers la couche de réaction, au contact avec le composant pur. Cette formule n'est valable que si l'un des deux corps seulement diffuse à travers la couche de réaction. Cette hypothèse a été reconnue exacte au moins au début de la réaction, et à basse température.

Poursuivant ces travaux, Jander s'efforça également de donner une expression de la diffusion en fonction de la tempé-

rature, et aboutit à une loi que l'on rapprochera de celle de Braune (équation III) :

$$k = Ae^{-\frac{q}{RT}} \quad (VI)$$

k = constante parabolique de l'équation (IV).

A = constante dépendant de l'état physique.

R = constante des gaz parfaits.

T = température absolue.

q = quantité d'énergie nécessaire au changement de place d'une molécule, proportionnel à la chaleur de dislocation du réseau.

Fischbeck (9), a montré que la valeur de q pouvait être calculée dans un grand nombre de systèmes. La formule cinétique de Jander (10) n'est applicable qu'aux réactions exothermiques, mais c'est le cas pour la plupart des réactions dans l'état solide : seules sont endothermiques celles qui sont accompagnées de dégagements gazeux (Grimm et Herzfeld (11).

La diffusion et la conductibilité électrique.

Les problèmes posés par l'état solide ont grandement progressé, lorsque les chercheurs les ont envisagés sous l'angle de la relation étroite existant entre la diffusion et la conductibilité, relation établie par Nernst.

Rappelons d'abord brièvement que, pour les corps solides, deux processus de conductibilité sont possibles : conductibilité ionique et conductibilité électronique. D'une manière générale, dans la première catégorie se rangent les vrais sels, et dans la seconde, les métaux et les sels qui présentent un caractère métallique : les atomes sont alors très fortement liés dans le réseau, de telle sorte que le travail d'extraction des électrons est plus petit que celui des ions.

Cette question a été principalement étudiée par Wagner ; ce dernier suggéra que ce sont, non des atomes neutres, mais des ions ou des électrons qui diffusent lors d'une réaction entre solides (12), et que les ions diffusants sont précisément ceux qui se déplaceraient sous l'influence d'un champ électrique (13) ; ainsi dans les sels ou les oxydes complexes, les cations sont plus mobiles que les anions, dont le volume est plus grand, et qui constitueraient ainsi un squelette immobile. Ses hypo-

thèses lui ont permis par ailleurs de calculer la vitesse de réaction d'après l'affinité, la conductibilité, et les nombres de transport.

Cependant, les travaux de Jander comme ceux de Wagner et ceux de von Hevesy, montrent que l'on ne peut pas donner d'explication complète du mécanisme des réactions dans l'état solide, *si on ne les considère pas du point de vue du réseau cristallin.*

Nous en avons déjà vu un exemple personnel, lorsque nous avons interprété la différence existant entre le ferrite de plomb et celui de nickel ou de magnésium : les coudes très marqués observés sur les isothermes du ferrite de plomb, dénotant un arrêt brusque de la réaction, proviennent vraisemblablement de la compacité de la structure cristalline de ce ferrite et de la grosseur de l'ion Pb++ (Chap. IV).

Nous allons donner un aperçu de la question dans son ensemble, telle qu'elle ressort des conceptions actuelles.

III. Les réactions dans l'état solide en relation avec le réseau cristallin.

1° Cas du réseau cristallin parfait.

Une réaction dans l'état solide peut se représenter de la manière suivante (Jander [14]) : à l'intérieur de chaque cristal, les particules exécutent, autour de leurs positions d'équilibre, des oscillations dont la fréquence est donnée par la formule de Lindemann :

$$\nu = C\sqrt{\frac{T_f}{MV^{2/3}}} \quad \text{(VII)}$$

C = constante, dont la valeur est, pour un réseau cubique à faces centrées : $2{,}8.10^{12}$, et pour un réseau cube centré $2{,}9.10^{12}$.

T_f = température de fusion en degrés absolus.

M = masse atomique.

V = volume d'un atome gramme au point de fusion.

L'amplitude *a* varie autour d'une valeur moyenne ; dans le cas d'une substance monoatomique et d'un réseau cubique à faces centrées, on obtient l'expression suivante :

$$a = r_0\sqrt{\frac{0{,}44\ RTX}{A}} \quad \text{(VIII)}$$

R = constante des gaz parfaits.
T = température absolue.
X = coefficient de compressibilité.
r_0 = distance des centres de deux atomes voisins.
A = volume atomique.

A la température ordinaire, dans la majorité des cas, ces oscillations sont si petites que les particules d'un réseau ne peuvent entrer en action avec celles d'un cristal voisin. Mais, outre ces oscillations normales, on a été conduit à supposer que des oscillations anormales peuvent se produire, oscillations dont les amplitudes seraient notablement plus grandes et qui, seules, permettent à une réaction de s'effectuer ; il semble que l'on ne soit pas encore parvenu à déterminer la fréquence et l'amplitude de ces oscillations anormales. Par ailleurs, les atomes, qui se trouvent situés à la surface de séparation de deux phases, exécuteraient des oscillations dont les amplitudes seraient également anormalement grandes.

Lorsque la température s'élève, l'amplitude croît par suite de l'apport d'énergie, jusqu'à atteindre une valeur telle que les particules, se trouvant à la surface d'un cristal, puissent entrer dans le champ d'action des particules de la surface du deuxième composant, et échangent leurs places avec ces dernières.

On peut formuler la loi suivante (14) : le nombre n de particules qui, à une température peu élevée, oscillent à la surface d'un réseau avec une amplitude suffisante pour qu'elles puissent réagir, est très petit ; il croit rapidement avec la température, et peut s'exprimer par la formule :

$$n = Ke^{-\frac{W}{cT}} \quad (9)$$

W représente l'énergie nécessaire à une particule pour changer de place ; K et c sont des constantes. On peut admettre que cette équation représente, à une constante près, la valeur de la vitesse de réaction, et il convient de la rapprocher des résultats que nous avons énoncés au chapitre IV : *nous avions également obtenu une forme exponentielle pour la variation de la vitesse de réaction en fonction de la température, dans le cas des ferrites de nickel et de magnésium.*

Mais ces considérations ne sont valables que pour le début d'une réaction : il se formera assez rapidement une couche de composé nouveau, séparant les deux composants, comme nous

l'avons montré au chapitre IV, et c'est seulement par diffusion que la propagation de la réaction pourra avoir lieu. Cependant, on ne voit pas très bien, a priori, comment des ions pourront diffuser à travers un édifice cristallin dans lequel les atomes laissent entre eux des interstices de dimensions inférieures à celles des ions diffusants.

Deux hypothèses très différentes ont été émises à ce sujet, la première énoncée par Bernal ([15]) est applicable quel que soit le degré de perfection des cristaux considérés, c'est-à-dire même dans le cas où tous les atomes se trouvent exactement aux emplacements prévus d'après le type structural du réseau : par une suite de glissements successifs de la matière suivant des plans perpendiculaires, deux atomes voisins peuvent arriver à inverser leurs positions relatives (Fig. 19).

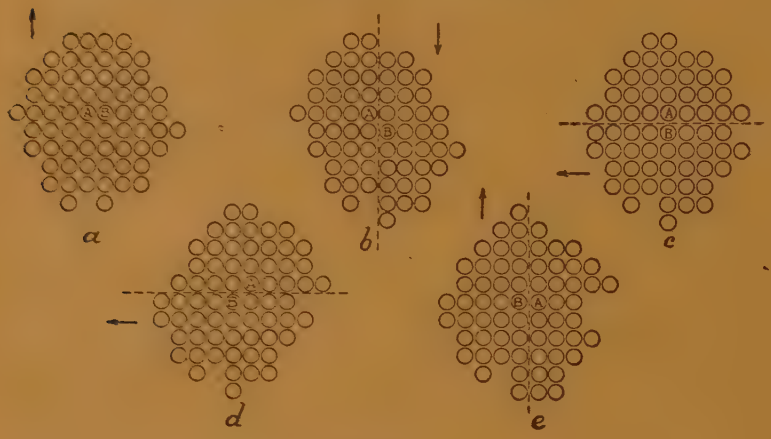

Fig. 19.

La seconde hypothèse, qui n'exclut pas la première, tout au moins dans le cas des métaux, mais qui suppose a priori un édifice cristallin imparfait, est directement reliée à la conductibilité : il existerait, dans tout système cristallin réel, d'une part un certain nombre d'ions placés entre les rangées normales d'atomes dans le réseau, d'autre part, des emplacements vides ou trous (Smekal [16]), les uns et les autres en équilibre thermodynamique avec le cristal à haute température. La diffusion, comme la conductibilité, consisterait en un déplacement de ces ions interstiels et de ces trous (Wagner [17]). Il convient de citer, à ce sujet, les travaux de Jost ([18]), ainsi que ceux

de Ketelaar ([19]), en particulier, sur le composé Ag^2Hgl^4, dont la structure est telle que le nombre des atomes est plus petit que le nombre des nœuds du réseau.

Les ions interstitiels et les trous ne constituent que des cas particuliers, rentrant dans la catégorie générale des imperfections du réseau, et ceci nous conduit à donner un aperçu de cette question dont l'importance s'est révélée comme capitale.

2° Cas du réseau cristallin imparfait.

a) *Imperfections permanentes.*

Un réseau cristallin réel s'écarte toujours plus ou moins de la structure idéale, les défauts qu'il peut présenter modifiant d'une manière notable sa réactivité vis-à-vis d'un cristal voisin, comme nous le montrerons un peu plus loin.

Il existe, en outre, toute une série de perturbations que l'on rencontre dans le réseau : les paramètres peuvent être changés par extension ou contraction de la maille ; le réseau peut être altéré irrégulièrement, chaque atome se trouvant légèrement écarté de sa position normale (on se trouve alors en présence d'un état comparable à celui que provoqueraient des « oscillations thermiques gelées »).

Signalons enfin les structures mosaïques, dans lesquelles les mailles sont décalées les unes par rapport aux autres par un glissement dans les trois directions d'une quantité inférieure au paramètre. Parmi toutes ces perturbations, une partie est directement accessible par l'examen des diagrammes de rayons X, effectués dans des conditions bien déterminées (Fricke [20]). Rappelons, à ce sujet, que lors de notre étude sur les vitesses de réaction, nous nous sommes volontairement adressé à des réseaux défectueux obtenus par précipitation, afin d'accroître les possibilités de réaction.

b) *Imperfections non permanentes.*

Le réseau peut se trouver, au cours d'une série de transformations, dans un état de désordre passager, pendant un certain intervalle de temps seulement, pour revenir ensuite à un état bien organisé (ce dernier pouvant être semblable ou différent de l'état initial). Nous allons en voir deux exemples caractéristiques : d'une part, les transformations allotropiques, et d'autre part l'état naissant, ou plus généralement les stades intermédiaires dans les réactions chimiques. On peut dire,

en effet, que chaque fois qu'il y a changement de phase, l'édifice cristallin présente des défauts provisoires.

Hedvall ([21]), étudia le cas des transformations allotropiques, et constata que, lorsque l'une des phases solides est portée à la température de sa transformation, la vitesse de réaction passe par un maximum ; ceci peut s'interpréter facilement : au moment du réarrangement des atomes pour passer d'une variété à l'autre, le réseau se trouve dans un état de dislocation, qui favorise grandement les échanges. Notons également que H. Forestier et R. Lille ([22]) constatent un changement de direction dans la courbe des vitesses de réaction en fonction de la température, lorsqu'on passe par le point de Curie des oxydes ferromagnétiques.

De même, les solides obtenus à l'état naissant, par une réaction secondaire, réagissent beaucoup plus activement que les autres, (Hedvall [23]). En effet, le produit d'une réaction ne se présente pas aussitôt sous forme de cristaux bien constitués, mais il existe des états intermédiaires particuliers (Jander [14]) : il peut arriver, par exemple, que les ions de l'un des corps en présence se soient libérés de leur réseau et liés chimiquement avec ceux de l'autre réseau, sans que ces derniers aient quitté leur propre réseau ; lorsqu'ils en seront arrachés, on aura une véritable combinaison, qui sera cependant dépourvue de toute organisation. Quelques germes de cristaux isolés se développeront ensuite, de façon à donner des cristaux encore très défectueux, dont le degré d'ordre augmentera peu à peu.

c) *Etat énergétique et réactivité des réseaux troublés.*

Les différents types d'imperfections que nous venons de voir sont en liaison directe avec l'état énergétique du réseau, et par conséquent avec la réactivité. Chaque état troublé est caractérisé par son état énergétique particulier, différent de celui qui correspondrait au réseau idéal, puisque les champs de force sont déplacés, et les actions mutuelles modifiées. Les phases intermédiaires, en particulier, se trouvent dans un « état activé », l'énergie d'activation étant égale au travail nécessaire à la rupture des combinaisons existantes, avant qu'il ne s'en forme de nouvelles ; l'énergie potentielle, qui est en général minimum pour l'état final et pour l'état initial, passe entre les deux par un maximum correspondant au produit activé (Hinselwood [24]). Il en résultera donc logiquement, pour les substances dont le réseau est défectueux, une action marquée sur le dépla-

cement des ions, la diffusion et les possibilités de réaction chimique. Ainsi, les phases intermédiaires ont une réactivité très supérieure à celle du produit final. De façon générale, étant donné le nombre de degrés d'imperfection que peut présenter un réseau, on conçoit que les conditions de préparation — et même, dans une certaine mesure, ce que l'on a appelé l' « histoire antérieure » du corps — puissent intervenir grandement dans la réactivité.

D'une manière plus précise, si l'on examine l'influence des défauts, dans l'édifice cristallin, sur les facteurs intervenant dans la formule de la diffusion donnée par Jander :

$$D = Ae^{-\frac{q}{RT}}$$

on trouve que la quantité d'énergie q nécessaire au déplacement d'une particule est plus faible dans le cas d'un réseau désordonné, l'état ordonné correspondant à une énergie potentielle minimum.

Par ailleurs, tout ce qui trouble ou diminue la perfection d'un édifice cristallin influe également sur le facteur de texture A, dans le sens d'une augmentation de A. La grosseur des cristaux, notamment, a une influence très marquée ; dans le cas des métaux, Fonda, Young et Walker ([25]), ont montré que la valeur de A augmentait 300 fois pour une diminution de la grosseur des cristaux allant de 3.000μ à 5μ. De même, tout travail mécanique, tel le martelage, a un résultat analogue.

Ainsi, l'augmentation de A et la diminution de q permettent de prévoir a priori l'accélération des échanges; ceci paraît être confirmé par les résultats de Smekal ([26]).

Notre étude des réactions en présence d'eau à 100° en constitue un exemple caractéristique, en ce sens que nous sommes parvenus à contrebalancer dans une grande mesure le rôle de la température : nous avons maintenu la diffusion D à une valeur suffisamment élevée, en nous plaçant cependant à basse température, par action sur la chaleur de dislocation q, et surtout sur le facteur A, comme nous allons le voir. Ceci ne devait pas être impossible a priori, car les réactions auxquelles nous nous adressons sont exothermiques.

Il y a tout lieu de penser que, lors de la formation des ferrites à partir des hydroxydes, on se trouve en présence du processus suivant : il y aurait un premier accrochage chimique entre

$Fe(OH)^n$ et $M(OH)^2$, puis élimination d'eau ; au moment où les hydrates passent à l'état d'oxydes anhydres, on est en présence de corps à l'état naissant, dont le réseau est fortement perturbé, et qui possèdent une énergie plus grande que celle qui correspondrait à un état d'équilibre. La réaction de formation réelle du composé Fe^2O^3MO est alors favorisée : il y a, en effet, d'une part, abaissement de l'énergie q, celle-ci, nous l'avons dit, ayant forcément une valeur plus faible dans le cas d'un réseau désordonné, et d'autre part, pulvérisation du produit — comme le montrent les rayons X — et augmentation consécutive du facteur A. Dans ces conditions, il est très compréhensible que l'eau soit nécessaire à la réaction ; après avoir permis la réalisation d'un « accrochage » chimique, elle provoquerait en s'éliminant des désordres structuraux. Son rôle peut donc être décomposé en deux actions successives : l'une d'ordre chimique, et l'autre d'ordre physique.

Un autre exemple de l'influence de A sur la réactivité nous a été donné lors de l'étude de la formation à sec du ferrite de plomb : le point de fusion de l'oxyde de plomb laissait prévoir un début de réaction à plus basse température que dans le cas du ferrite de nickel. Or, l'expérience n'a pas justifié cette manière de voir, car l'oxyde de plomb, contrairement à celui de nickel préparé dans les mêmes conditions, présente un début de cristallisation marqué, ce qui est lié à une diminution du facteur A.

L'ensemble de notre travail paraît donc en accord avec les données théoriques actuelles.

En généralisant le rôle des imperfections cristallines dans les réactions entre solides, on peut arriver à conclure qu'un certain degré de désordre est nécessaire, et que la possibilité d'un processus de substitution quelconque — diffusion ou réaction chimique — est extraordinairement petite dans les solides ne comportant aucune irrégularité. Peut-être se trouve-t-on ici devant un cas particulier du principe général de Curie, l'ordre parfait étant, pour un réseau cristallin, synonyme de symétrie.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Tammann : *Z. anorg. Chem.*, **157**, 321, 1926.
2. H. Braune : *Z. physik. Chem.*, **110**, 147, 1924 ; H. Braune et O. Kahn : *Z. physik. Chem.*, **112**, 270, 1924.
3. G.v. Hevesy et W. Seith : *Z. Elektrochem.*, **37**, 528, 1931.
4. C. Tubandt, H. Reinhold et W. Jost : *Z. anorg. Chem.*, **177**, 253, 1928.
5. C. Tubandt et H. Reinhold : *Z. Physik. Chem. A.* **140**, 291, 1929.
6. G.v. Hevesy : *S, B. Akad. Wiss. Wien Abt.* II a, 129, 549, 1920.
7. H. Braune : *Z. physik Chem.*, **110**, 147, 1924.
8. W. Jander : *Z. anorg. Chem.*, **163**, 1, 1927.
9. K. Fischbeck : *Z. anorg. Chem.*, **165**, 46, 1927 ; K. Fischbeck et W. Jellinghaus : *Z. anorg. Chem.*, **165**, 57, 1927 et *Z. Elektrochem.*, **39**, 316, 1933.
10. W. Jander : *Z. anorg. Chem.*, **168**, 113, 1928.
11. Grimm et Herzfeld : *Z. Physik.*, **19**, 141, 1923.
12. C. Wagner : *Z. Physik. Chem.*, B, **21**, 25, 1933.
13. C. Wagner : *Z. Physik. Chem.*, B, **34**, 309, 1936 ; **26**, 327, 1934 ; **30**, 53, 1935 ; *Z. Kristallographie* A, **87**, 436, 1936.
14. W. Jander : *Z. Vereines deut. Ing.* **80**, 506, 1936.
15. J.-D. Bernal : *Farad. Soc.*, avril 1938. *Chemical réactions involving solids*, **0**. 834.
16. A. Smekal : *Z. techn. Physik.* **8**, 570 ,1927 ; *Handbuch Physik.*, ffff, II, 2e éd., Berlin, 1934.
17. C. Wagner : *Z. phys. Chem.*, B, **38**, 325, 1937.
18. W. Jost : *J. Chem. Physik*, 1933, 1, 466 ; *Z. phys. Chem.* A, **169**, 129, 1934 ; W. Jost et G. Nehlep : *ibid.* B. **32**, 1, 1936.
19. J.-A.-A. Ketelaar : *Z. phys. Chem.* B, **26**, 327, 1934 ; **30**, 53, 1935 ; *Z. Kristallogr.* A, **87**, 436, 1934.
20. R. Fricke : *Z. Elektrochem.*, **46**, 491, 1940.
21. J.-A. Hedvall et N. Lindekraatz : *Z. anorg. Chem.* **197**, 415, 1931. J.-A. Hedvall, A. Floberg et P. Palson : *Z. phys. Chem. A*, **169**, 75, 1934 ; J.-A. Hedvall et U. Rosen : *Z. anorg. Chem.*, **229**, 416, 1936.
22. H. Forestier et R. Lille : *C.R.* **204**, 265, 1937.
23. J.-A. Hedvall et G. Schiller : *Z. anorg. Chem.* **221**, 97, 1934.
24. C.-N. Hinselwood : *Trans. Far. Soc.*, **34**, 105, 1938.
25. G. Fonda, A. Young et A. Walker : *Gen. Electr. Labor. (Schenectady) Physics.* **4**, 1, 1933.
26. A. Smekal ; *Z. techn. Physik*, **8**, 561, 1927 ; *Z. Elektrochem.* **34**, 472, 1928.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de nos recherches se dégagent les faits suivants :

A) Réactions en présence d'eau.

1° Il est possible d'obtenir une réaction totale entre le sesquioxyde de fer Fe^2O^3, et les monoxydes NiO, ZnO, CoO, et également CuO dans certaines conditions de préparation, pour donner des ferrites Fe^2O^3MO, et ceci dès 60° si l'on opère au sein de l'eau. Le résultat est le même si l'on remplace l'eau par la vapeur d'eau au-dessus de 100°.

2° La combinaison peut avoir lieu uniquement par l'intermédiaire des hydrates amorphes, et non directement entre oxydes deshydratés ; l'eau permettrait d'abord à une liaison chimique de s'effectuer entre les hydroxydes, puis, au moment de son élimination, les hydrates donneraient naissance à des oxydes anhydres, dont les réseaux cristallins, en contact extrêmement intime et présentant des imperfections, faciliteraient la combinaison.

3° Ce mode particulier de réaction à basse température pourrait expliquer la formation géologique de la Franklinite Fe^2O^3ZnO, dans le gisement de New Jersey qualifié d' « énigmatique » par E. Raguin [1].

4° Le sesquioxyde de chrome hydraté peut se combiner à l'hydroxyde de nickel pour donner le chromite de nickel, *dès la température ordinaire.*

5° L'hydroxyde de fer, et plus encore l'hydroxyde de chrome, jouent vis-à-vis des hydroxydes métalliques, tel CuO, le rôle de gel protecteur, empêchant ainsi leur déshydratation et leur cristallisation.

6° En partant des sulfures FeS et CuS, nous avons effectué la synthèse de la chalcopyrite, $CuFeS^2$, dès la température ordinaire, donnant ainsi une explication possible de l'origine des gisements hydrothermaux de ce minéral.

B) **Vitesse de réaction en l'absence d'eau.**

1° Les réactions entre le sesquioxyde de fer et les oxydes NiO, PbO et MgO sont possibles dès 200° pour les deux premiers, et dès 400° pour le dernier, températures auxquelles la diffusion n'intervient pas.

2° Les vitesses de réaction sont considérablement plus élevées qu'on aurait pu le prévoir, mais elles s'annulent brusquement au bout d'un laps de temps très court, l'épaisseur de la couche de produit combiné empêchant la réaction de se propager.

3° L'augmentation de ces vitesses, lorsque l'on passe du ferrite de magnésium au ferrite de nickel, puis au ferrite de plomb, ou lorsque la température croît, dépend de la température de fusion des corps en présence, du diamètre des cations, et de la structure cristalline de la couche formée.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

ETUDE DES COUCHES SUPERFICIELLES PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE

VU ET APPROUVÉ :

Clermont-Ferrand, le 18 mars 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
de Strasbourg,

A. DANJON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Clermont-Ferrand, le 22 mars 1943

Le Recteur de l'Académie,
de Strasbourg,

A. TERRACHER.